

Elektronenbeugung und Elektronen-
spektroskopie an den Adsorptionssystemen
Co(11 $\bar{2}$ 0)/H₂O, Fe(110)/CO, CO₂ und
Fe(110) aufgerauht/CO₂

von
Wolfgang Spieß
aus Nürnberg

*Diss. Erlangen
1984*

Elektronenbeugung und Elektronen-
spektroskopie an den Adsorptionssystemen
Co(11 $\bar{2}$ 0)/H₂O, Fe(110)/CO, CO₂ und
Fe(110) aufgerauht/CO₂

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Wolfgang Spieß

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

16.03.1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. K. Jakobs

Erstberichterstatte:

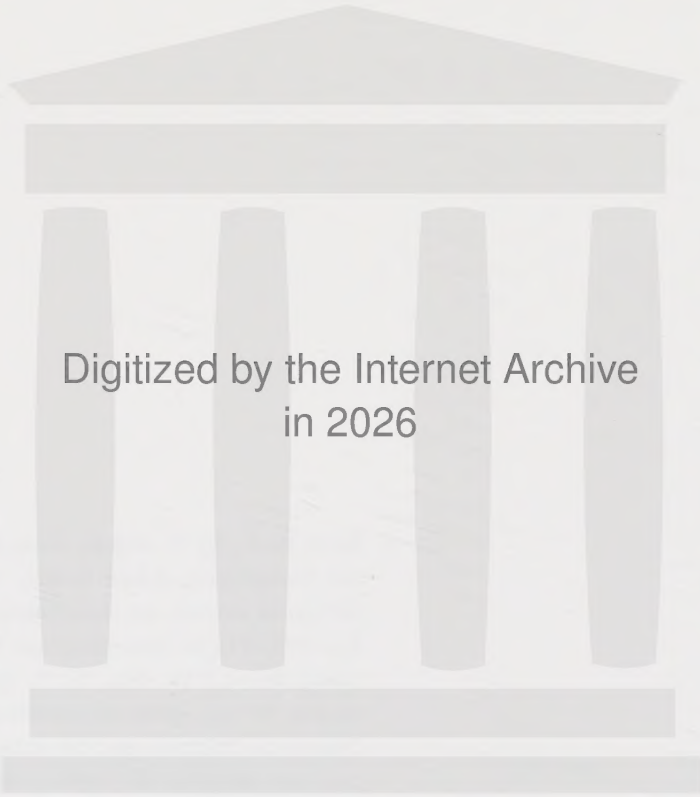
Professor Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1981 bis Dezember 1983 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, das große Interesse während der Durchführung und die ausführliche Diskussion der Ergebnisse. Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Papp danke ich für die intensive Einführung in Praxis und Theorie. Bei der Interpretation der Meßergebnisse erwies sich der Rat von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund als besonders wertvoll. Für das Gelingen der Arbeit trug nicht zuletzt die schnelle und zuverlässige Arbeit der Institutswerkstätten unter der Leitung von Herrn Wallner, Herrn Bergfeld und Herrn Kahlert bei. Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. <u>Einleitung</u>	3
2. <u>Experimentelle Grundlagen</u>	4
2.1 Apparative Grundlagen	4
2.1.1 Apparatur	4
2.1.2 Überarbeitung der LEED-Optik	4
2.1.3 Neubau der Probenheizung und einer Temperaturregelung für die Probenheizung	7
2.1.4 Versuche zur Verbesserung der Probenreinigung	12
2.1.5 Aufbau einer Anlage zur rechnergesteuerten Meßdaten- erfassung	13
2.1.6 Versuche zur Erzeugung einer He-II-Gasentladung zur Aufnahme von He-II-UP-Spektren	14
2.1.7 Herstellung einer schwingenden Gegenelektrode für Aus- trittspotentialänderungsmessungen nach der Kelvinmetho- de und Beseitigung der Drift der Grundlinie bei sp- Messungen	21
2.1.8 Bau einer Zeitschaltuhr für die Titansublimationspumpe	23
2.2 Eigenschaften der untersuchten Systeme	25
2.2.1 Die Kugelmodelle der zur Verfügung stehenden Co- und Fe-Einkristalloberflächen	25
2.2.2 Gasförmiges CO, CO ₂ und H ₂ O	25
2.2.3 Die Angabe der Gaszugabe	33
3. <u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	35
3.1 Das System Co(11 $\bar{2}$ 0)/Wasser	35
3.1.1 Meßergebnisse	35
3.1.1.1 UPS-Untersuchungen	35
3.1.1.2 sp-Änderungsmessungen	40
3.1.1.3 Desorptionsuntersuchungen	44
3.1.1.4 LEED-Untersuchungen	47

3.1.2	Diskussion	47
3.1.2.1	Das System Co/H ₂ O bei 100 K	47
3.1.2.2	Das System Co/H ₂ O bei 298 K	51
3.1.2.3	Das System Co/H ₂ O bei 350 K	52
3.1.2.4	Thermische Desorptionsuntersuchungen	52
3.2	Das System Fe(110)/CO und Fe(110) aufgerauht/CO	54
3.2.1	Meßergebnisse	54
3.2.1.1	UPS-Untersuchungen	54
3.2.1.2	sp-Änderungsmessungen	58
3.2.1.3	EELS-Untersuchungen	63
3.2.1.4	LEED-Untersuchungen	67
3.2.2	Diskussion der Meßergebnisse	74
3.2.2.1	Das System Fe(110)/CO und Fe(110) aufgerauht/CO bei 100 K	74
3.2.2.2	Das System Fe(110)/CO und Fe(110) aufgerauht/CO im Temperaturbereich von 300 - 340 K	80
3.2.2.3	Das System Fe(110)/CO bei 180 - 190 K	83
3.2.2.4	Das System Fe(110)/CO bei 390 und 450 K	85
3.3	Das System Fe(110)/CO ₂ und Fe(110) aufgerauht/CO ₂	86
3.3.1	Meßergebnisse	86
3.3.1.1	UPS-Untersuchungen am System Fe(110)/CO ₂ und Fe(110) aufgerauht/CO ₂	86
3.3.1.2	Messung der Änderung des Austrittspotentials	94
3.3.1.3	EELS-Untersuchungen am System Fe(110)/CO ₂ und Fe(110) aufgerauht/CO ₂	101
3.3.2	Diskussion	101
3.3.2.1	Die getemperte Fe(110)-Oberfläche	101
3.3.2.2	Die aufgerauhte Fe(110)-Oberfläche	109
4.	<u>Zusammenfassung</u>	112
	Literaturverzeichnis	113

Abkürzungen

LEED	Beugung langsamer Elektronen
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen Spektroskopie
sp	Oberflächenpotential
AES	Augerelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

1. Einleitung

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit Metalloberflächen liefert die Grundlagen zum Verständnis der Primärschritte der heterogenen Katalyse. Mit dieser Zielsetzung sind im hiesigen Institut zahlreiche Arbeiten an Systemen durchgeführt worden, die vornehmlich im Zusammenhang stehen mit der Kohlenmonoxidhydrierung und der Ammoniaksynthese.

Die Auswahl der untersuchten Systeme in dieser Arbeit erfolgte weniger unter dem Gesichtspunkt der technischen Aspekte, obwohl Eisen und Kobalt wichtige Katalysatoren für die Fischer - Tropsch - Synthese^{91, 92)} darstellen. Ebenso greifen Wasser und Kohlendioxid als Nebenprodukte in den Syntheseprozess ein.

Vielmehr handelt es sich um eine Fortführung von Arbeiten, die bereits in diesem Institut begonnen wurden, mit Methoden die früher nicht zur Verfügung standen und mit deren Hilfe man detailliertere Informationen zu gewinnen hofft. Dabei handelt es sich um eine Kombination der Beugung langsamer Elektronen (LEED) mit der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).

Die Untersuchungen am System Co (11 $\bar{2}$ 0)/H₂O sind die Fortführung der Arbeiten von Heras^{34,35,49,95)}, die teilweise in La Plata, teilweise am hiesigen Institut ausgeführt wurden.

Das System Fe/CO ist bereits mehrfach im Haus untersucht worden^{60,73,16)}, dabei handelte es sich in erster Linie um Messungen an Fe-Filmen. Die von H. Ruhmann³⁰⁾ begonnene und von M. Schäff⁹⁶⁾ fortgeführte Arbeit an Eisen-Einkristallen betrifft die laser-induzierte thermische Desorption (LITD) und läßt keine Aussagen über die Anordnung und chemische Bindung des Adsorbats zu, da apparatbedingt keine LEED und UPS-Messungen möglich waren.

Die ersten neueren Untersuchungen über die Adsorption von CO₂ an Eisenoberflächen wurden von G. Rau⁹⁷⁾ und R. Dziembaj⁸³⁾ in diesem Haus durchgeführt. Mit den verwendeten Meßmethoden konnte festgestellt werden, daß die Adsorption von CO₂ zu sehr komplexen Vorgängen auf der Oberfläche führt. Aus UPS und EELS - Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sollten sich wesentlich weitgehendere Aussagen ergeben.



2. Experimentelle Grundlagen

2.1 Apparative Grundlagen

2.1.1 Apparatur

Sämtliche Messungen wurden an einer Apparatur, die bereits von Papp¹⁾ ausführlich beschrieben wurde, durchgeführt. Es handelt sich um eine kommerzielle LEED/Auger-Apparatur von VG. Mit Hilfe einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe wird ein Standardbasisdruck von $6,7 \cdot 10^{-9}$ Pa erreicht. Neben einer Sputterkanone zur Probenreinigung und einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Gasanalyse bildet ein 4-Gitter-LEED/Auger-Analysator den Kern der Apparatur. Mit Hilfe dieser 4-Gitter-Optik können außer LEED- und AES- auch EELS- und UPS-Messungen durchgeführt werden. Für UPS-Untersuchungen verfügt die Apparatur zusätzlich über eine Gasentladungslampe. LEED- und EELS-Experimente werden mit der Elektronenkanone im Zentrum der LEED-Optik vorgenommen, während für Auger-Spektren eine Elektronenkanone mit tangentialem Einfall verwendet wird. Austrittspotentialänderungen werden mit der Schwingkondensator - methode gemessen. Einen schematischen Überblick über die Anordnung der Meßgeräte gibt Abb. 1.

2.1.2 Überarbeitung der LEED-Optik

Bei der Übernahme der Apparatur befand sich die LEED-Optik in einem schlechten Zustand. Die eine Schirmhälfte zeigte eine wesentlich geringere Empfindlichkeit als die rechte. Das heißt, daß Beugungsreflexe auf der einen Schirmhälfte kaum mehr zur Auswertung brauchbar waren. Ein großer Brennfleck, der zu einem späteren Zeitpunkt entstand, machte ein sinnvolles Arbeiten unmöglich. Zusätzlich wiesen die Beugungsbilder leichte Verzerrungen auf.

Zur Beseitigung der oben geschilderten Schäden war eine völlige Überarbeitung der Optik notwendig. Für die geringere Empfindlichkeit der linken Schirmhälfte kamen zwei Möglichkeiten in Frage:

- 1) Eine Beschädigung des Leuchtschirms durch das Sputtern der Probe (Sputterkanone und beschädigte Schirmhälfte liegen auf der gleichen Seite der Apparatur).

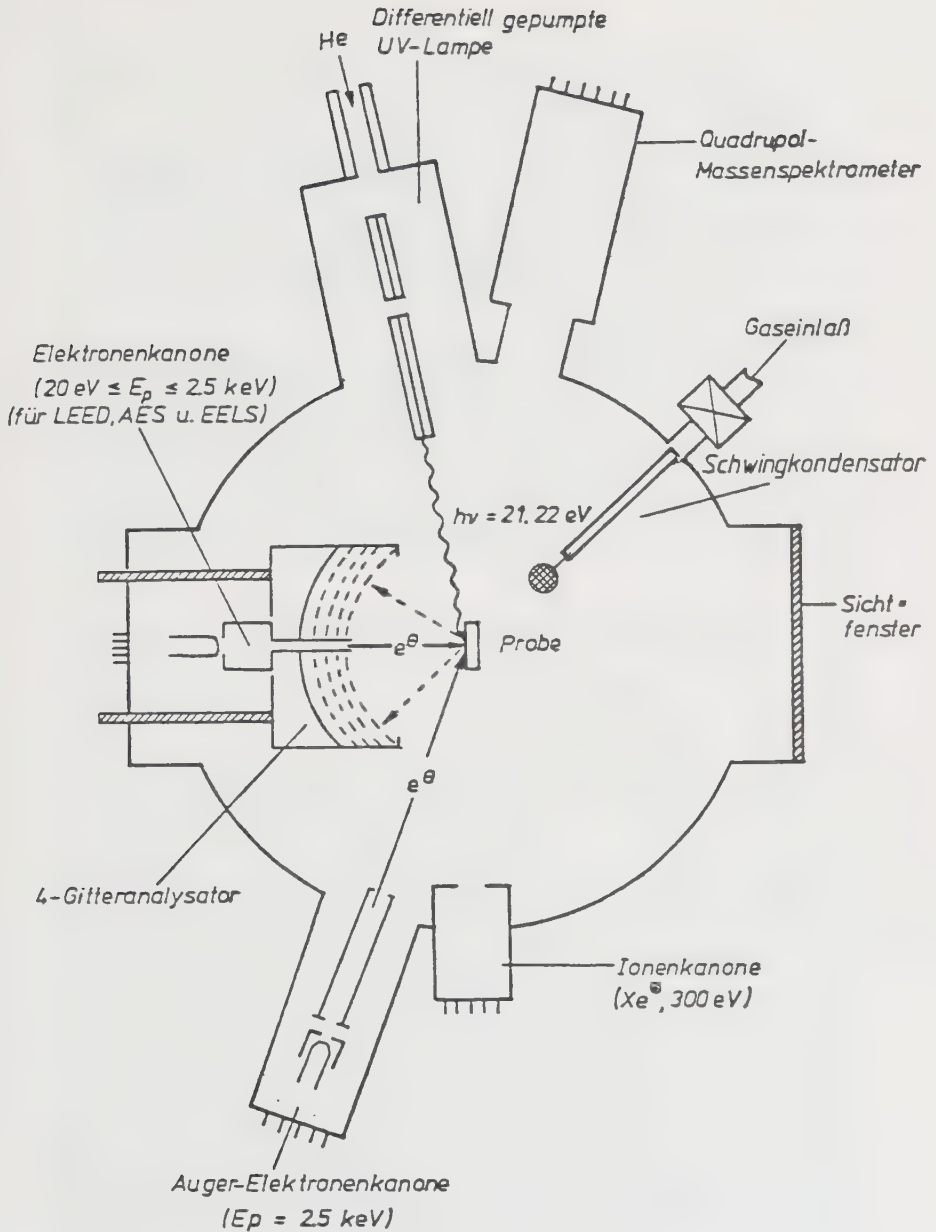


Abb.1:

Schematischer Überblick über die Anordnung der Meßgeräte in der Apparatur

- 2) Eine Verminderung der Leitfähigkeit der Gitter, so daß es zu Aufladungen kommt.

Um beide Fehlerquellen auszuschließen, muß einerseits der Leuchtschirm erneuert werden, andererseits die Leitfähigkeit der Gitter erhöht werden. Um letzteres zu erreichen, wurden die Gitter mit Gold bedampft. Der Aluminiumleuchtschirm wurde durch einen Glasschirm ersetzt. Dieser wurde aus dem Boden eines 1-L-Rundkolbens gewonnen, der den gleichen Krümmungsradius besitzt.

Dazu wurde von den Glasbläsern der Boden des Kolbens abgesprengt und auf Maß ²⁾ geschliffen. In den Pol der Kalotte wurde anschließend mit einem Glasbohrer die Kanonenöffnung gebohrt. Als nächstes wurde der fettfreie Glasschirm mit verdünnter Flußsäure angeätzt und damit aufgeraut. Der aufgeraute Schirm wurde dann mit Sn O_2 leitfähig gemacht. Dazu wird der Schirm im Muffelofen bei ca. 350°C mit Sn Cl_4 besprüht. Die nötige Feuchtigkeit stammt aus der Atemluft. Der Flächenwiderstand des Schirms soll $< 10 \text{ k}\Omega$ sein.

Auf den so vorbereiteten Schirm wurde dann die Leuchtschicht sedimentiert. Die Sedimentation ^{3,4)} erfolgt aus einer Suspension des Leuchtstoffs in einer wässrigen Lösung aus $\text{Ba (NO}_3)_2$ und Wasserglas. Als Leuchtstoff wurde $(\text{Zn Cd})\text{S}$, das mit Silber dotiert ist, verwendet. Dieser Leuchtstoff ist im Handel unter der Bezeichnung Be 20 - 02 Be von Riedel de Haën oder E₂ grün / 1 vom Leuchtstoffwerk Heidelberg erhältlich. Dieser Leuchtstoff wurde gewählt, weil er sich bei Vergleichsmessungen ⁴⁾ als der intensitätsstärkste erwiesen hat. Beim Zusammenbau der Optik wurde die ursprüngliche Schirmhalterung - der Schirm wurde von einem Haltering getragen, von dem er durch drei etwa 1 cm dicke Keramikringe getrennt war - durch drei Keramikstäbe entsprechender Länge ersetzt. Durch diese Maßnahme ist die Isolation des Schirms gegen Masse verbessert worden, da der Abstand zwischen Teilen der Optik, die auf Erdpotential liegen und dem Schirm, der auf 5 kV liegt, erheblich vergrößert wurde. Es sollte jetzt möglich sein, eine höhere Schirmspannung zu verwenden und so die Intensität der Beugungsbilder zu steigern. Durch diesen Umbau haben sich allerdings auch die Kapazitäten zwischen Schirm und Masse bzw. Schirm und Bremsgitter geändert, was sich bei Verwendung der Optik als Analysator für einfach differenzierte Elektronenspektren, wie z.B. für UPS oder EELS unangenehm bemerkbar macht, weil die vorhandene Neutralisationsschaltung nicht mehr in der Lage war, das dem eigentlichen Signal überlagerte Blindsignal zu kompensieren. Durch die Veränderung der Kapazitäten der Neutralisations-

schaltung ²⁾ und den zusätzlichen Einbau einer Reihenschaltung aus einem Kondensator mit 47 pF und einem 25 k Ω Potentiometer zwischen Schirm und Masse ist es gelungen, das eingekoppelte Blindsignal auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. Allerdings würde es sich empfehlen, in Zukunft die vorhandene "De Sauty Bridge" ⁵⁾ Neutralisationsschaltung durch eine "inductive Ratio Arm Bridge" ⁵⁾ zu ersetzen, da mit dieser Schaltung ein großer Bereich von Störkapazitäten neutralisiert werden kann und somit eine vollständige Unterdrückung des Blindsignals möglich sein sollte. Ursache für die Verzerrungen der Beugungsbilder sind vermutlich Aufladungen von Isolationsmaterial im Bereich des Probenhalters und störende Magnetfelder. Um den Einfluß dieser beiden Effekte klein zu halten, wurde einmal das Isolationsmaterial so weit als möglich abgeschirmt und zum anderen in den Flansch, an dem die LEED-Optik befestigt ist, ein μ -Metallzylinder mit der Länge der Optik eingebaut. Nach diesen Vorkehrungen konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verzerrungen mehr festgestellt werden.

2.1.3 Neubau der Probenheizung und einer Temperaturregelung für die Probenheizung

Da im Verlauf der Experimente die vorhandene Probenheizung zerstört wurde, mußte eine neue gebaut werden. Die alte Konstruktion erlaubte Temperaturen von maximal 600 K, die bei früheren Arbeiten für Co - Kristalle wegen ihres niedrigen Umwandlungspunktes von 740 K ausreichend waren. Für die Untersuchung von Eisenkristallen mit einem Umwandlungspunkt von 1180 K sind zur Beschleunigung von Diffusionsprozessen bei der Probenreinigung Temperaturen bis 800 K sinnvoll.

Es mußte daher eine Konstruktion gewählt werden, die einerseits wie bisher ein Abkühlen der Probe auf mindestens 100 K erlaubt, andererseits aber auch das Heizen der Probe auf hohe Temperaturen ermöglicht. Die Wahl fiel auf eine Kombination aus Widerstandsheizung und Elektronenbeschußheizung, wobei der Glühfaden gleichzeitig als Heizwiderstand im Fall der Strahlungsheizung und als Kathode im Fall der Elektronenbeschußheizung dient. Durch die Größe der Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Kathode kann die Heizleistung beliebig variiert werden und somit auch Aufheizgeschwindigkeit und Endtemperatur. Einen schematischen Schnitt durch den Probenhalter mit Heizung zeigt Abb. 2

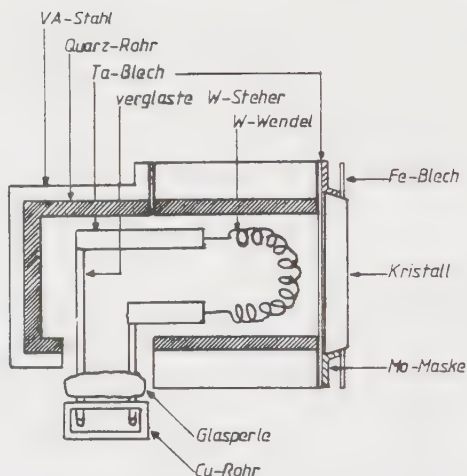


Abb. 2:

Querschnitt durch den Probenhalter mit Probenheizung

Es mußte vor allem auf eine gute Isolierung zwischen dem Glühfaden, den dazugehörigen Zuleitungen und den restlichen Teilen des Probenhalters geachtet werden.

Die hintere Abdeckung ist nötig, um das von der Glühkathode emittierte Licht, das bei LEED-Versuchen sehr störend wirken würde, abzuschirmen. Außerdem verhindert die Abdeckung eine Abstrahlung der entwickelten Wärme. Dieser zusätzliche Effekt kommt der erreichbaren Endtemperatur und Aufheizgeschwindigkeit zu Gute. Die Wendel sollte möglichst torusförmig sein, um störende Magnetfelder in Probennähe zu vermeiden.

Der Probenhalter mit Heizung, wie er in Abb. 2 dargestellt ist, war ursprünglich an der Kühldose des Manipulators befestigt. Dabei war die Entfernung zwischen Probe und Kühlung ziemlich groß, so daß keine tiefen Temperaturen als 100 K erreicht werden konnten. Durch die Kombination von Kühlung und Heizung in einem Block konnte die untere Temperaturgrenze auf 80 K gesenkt werden. Bisher war es ziemlich einfach, Messungen bei festen Temperaturen, wie z.B. 80 K oder Raumtemperatur, durchzuführen. Zwischentemperaturen, wie sie zur Aufnahme von Isothermen und zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Phasen notwendig sind, waren kaum gezielt und reproduzierbar einstellbar. Zur Lösung dieses

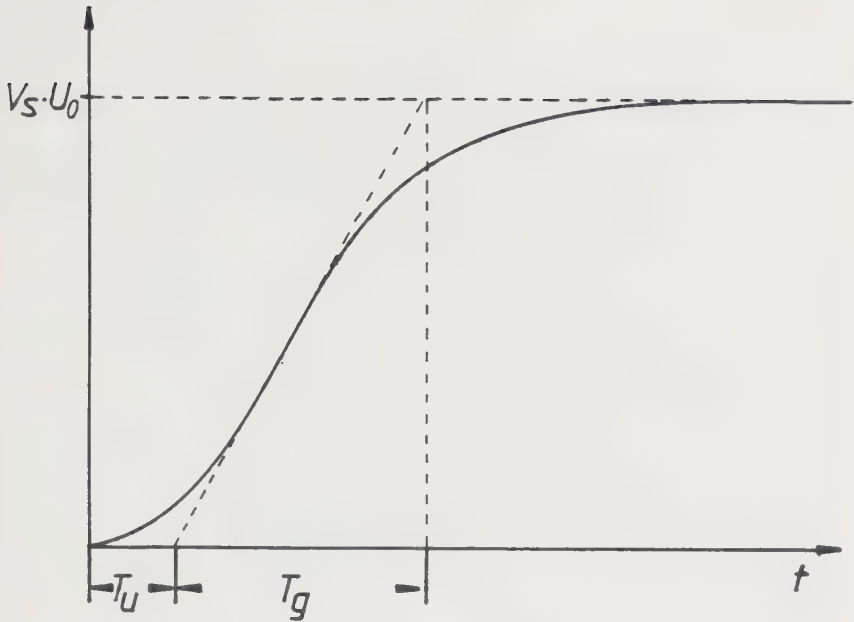


Abb. 3:

Ermittlung der Zeitkonstanten des Rückführungsgliedes aus der Sprungantwort

F_R	Frequenzgang des Reglers
T_V	Vorhaltezeit
T_N	Nachstellzeit
$P = \sigma + j\omega$	komplexe Frequenz
U_O	Ausgangsspannung des Schalters für maximalen Heizstrom

Problems mußte eine Temperaturregelung gebaut werden.

Die einfachste Möglichkeit Zwischentemperaturen einzustellen, besteht im gleichzeitigen Heizen und Kühlen der Probe. Da die Probenkühlung nur ein- oder ausgeschaltet werden kann, wurde versucht, das Problem der Temperaturregelung über eine Heizungsregelung zu lösen. Zur Alternative stand der Bau eines PID-Reglers oder eines Zweipunktreglers. Auf Anraten von Dr. Wurmtaler, Institut für Regelungstechnik, fiel wegen der komplexen Verhältnisse der Regelstrecke die Entscheidung für den Bau eines Zweipunktreglers mit Rückführung. Regler dieser Art zeigen bei entsprechend hoher Schaltfrequenz nahezu PID-Verhalten.^{33,36)}

Der zusätzliche Vorteil des Zweipunktreglers liegt in der einfachen galvanischen Trennung von Heizung und Temperaturmeßpunkt, wie sie bei der Elektronenbeschußheizung notwendig ist. Für einen kontinuierlichen PID-Regler dessen Frequenzgang durch Gl.(1) gegeben ist, lassen sich aus der Sprungantwort der Regelstrecke³⁷⁾, die schematisch

$$(1) F_R(s) = V_R \left(1 + sT_v + \frac{1}{sT_N} \right)$$

in Abb. 3 dargestellt ist, die Parameter T_N , T_v und V_R aus Gl.(1) nach den folgenden Beziehungen:

$$(2) T_N = T_g, \quad (3) T_v = 0,5 T_u, \quad (4) V_R = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{T_g}{T_u} 0,6 \quad \text{bestimmen.}$$

Beim Übergang vom kontinuierlichen PID-Regler zum Zweipunktregler mit Rückführung wird der Frequenzgang näherungsweise durch Gl. (5) beschrieben.

$$(5) F_R(s) = \frac{T_1+T_2}{V_1 V_2 (T_1-T_2)} \left(1 + s \frac{T_1 T_2}{T_1+T_2} + \frac{1}{T_1+T_2} \cdot \frac{1}{s} \right)$$

Für (2), (3) und (4) ergeben sich dann die folgenden Gleichungen:

$$(6) T_N = T_1 + T_2 \quad (7) T_v = \frac{T_1 T_2}{T_1+T_2} \quad (8) V_R = \frac{T_1 T_2}{V_1 V_2 (T_1-T_2)}$$

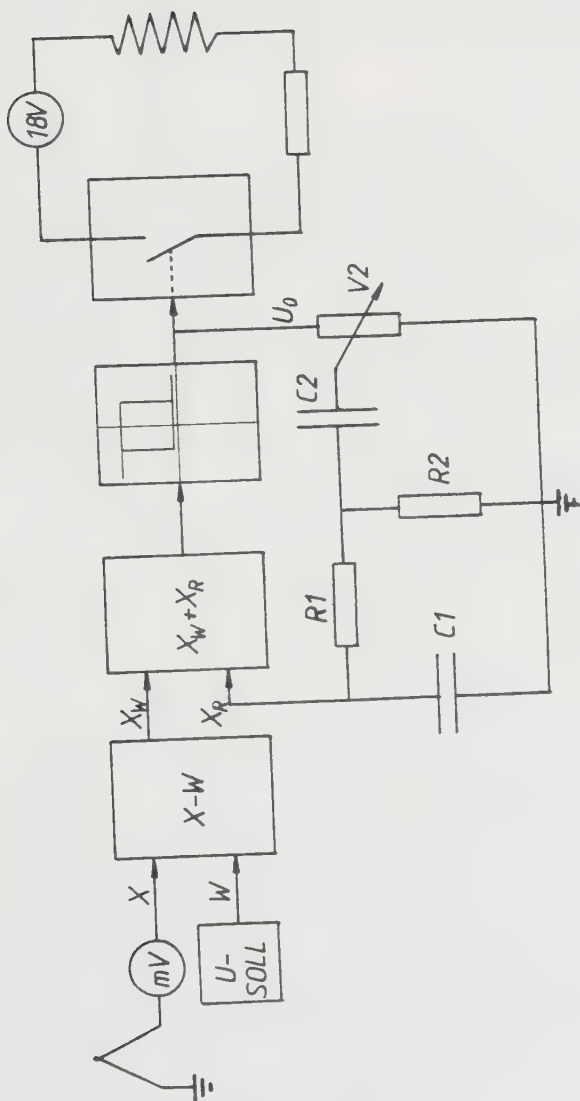


Abb. 4:
Blockschaltung der Heizungsregelung

wobei $V_1 = 1$, $0 < V_2 < 1$ und $V_R > 0$ sind.

Daraus ergibt sich dann die Dimensionierung des Rückführungsglieds des Zweipunktreglers mit Rückführung, dessen Schaltung schematisch in Abb. 4 dargestellt ist, zu:

$$(9) T_1 = R_1 \cdot C_1, \quad (10) T_2 = R_2 \cdot C_2, \quad R_1 \gg R_2$$

V_S aus Abb. 3 ist das Verhältnis von bereits verstärkter Thermospannung zur Schalterspannung U_0 , mit der der Heizstrom für die Aufnahme der Sprungantwort verbunden ist. Soll ein kleinerer Heizstrom, als er zur Aufnahme der Sprungantwort verwendet wurde, eingestellt werden, muß U_0 proportional verkleinert werden. In der Praxis wird V_R durch V_2 bestimmt. V_2 wird so eingestellt, daß sich die gewünschte Temperatur möglichst schnell und ohne allzu großes Überspringen einregelt.

Die galvanische Trennung von Meßpunkt und Heizung erfolgt mit einem Optokoppler, der seinerseits die Konstantstromquelle, mit der die Heizung betrieben wird, ansteuert. Der eingestellte Heizstrom beträgt 1,45 A. Die Beschleunigungsspannung darf bei dem verwendeten Optokoppler 2000 V nicht überschreiten.

Mit dem selbstgebauten Gerät, dessen genaue Pläne am Institut vorhanden sind, lassen sich alle Temperaturen größer als 80 K mit einer Genauigkeit und Stabilität von 0,5 K einstellen.

2.1.4 Versuche zur Verbesserung der Probenreinigung

Zusätzlich wurde der Versuch gemacht, das Sputtern zu verbessern. Mit der vorhandenen Sputterkanone (Typ VG AG 1) und dem selbstgebauten Steuerggerät lassen sich Ionenströme von maximal 2,5 μA , die zwischen Probe und Masse gemessen werden, erzielen. Die Edलगasionen haben dabei eine kinetische Energie von 300 eV. Wenn es nun gelingt, den Ionenstrom zu erhöhen, sollte es möglich sein, das Sputtern effizienter zu gestalten. Dazu wurde eine Hochspannungsquelle²⁾ gebaut, deren Ausgangsspannung zwischen 0 und - 900 V eingestellt werden kann. Legt man nun zwischen Probe und Masse diese zusätzliche Hochspannung, ist es möglich, den Ionenstrom bis auf maximal 15 μA bei -500 V zu steigern. Weitere Spannungserhöhungen führen zu keinem weiteren Anwachsen des Stromes mehr, sondern erhöhen nur die kinetische Energie der Gasionen. Eine Erhöhung der ki-

netischen Energie der Ar^+ -Ionen von 500 auf 1000 eV steigert die Sputterausbeute (Verhältnis der gesputterten Atome zu einfallendem Ionenstrom) um etwa 40 % ⁶⁾. Allerdings muß auch mit einer verstärkten Zerstörung der Oberfläche gerechnet werden. Die Zerstörungstiefe l kann im Energiebereich von 200 bis 1000 eV näherungsweise durch Gleichung 1 ⁶⁾ beschrieben werden.

$$(1) \quad l = 0,11 \cdot W_t E^{2/3} / \rho_t (Z_i^{1/4} + Z_t^{1/4})^2$$

W_t u. ρ_t sind das Atomgewicht und Dichte des Probenmaterials.

E ist die Ionenenergie in eV.

Z_i u. Z_t sind Ordnungszahlen des Ions und des Probenmaterials.

Zur Probenreinigung sollten daher 500 eV nicht überschritten werden, da einerseits der Ionenstrom bereits maximal ist, andererseits die Zerstörung der Probe relativ klein bleibt. Dies entspricht auch den eigenen Sputterergebnissen bei 1000 eV. Die Kristalloberfläche zeigte nach einiger Zeit makroskopisch wahrnehmbare Schäden, die durch nachträgliches Polieren beseitigt wurden.

2.1.5 Aufbau einer Anlage zur rechnergesteuerten Meßdatenerfassung

Um das Signal/Rausch-Verhältnis bei spektrometrischen Untersuchungen zu verbessern, werden mehrere gleiche Spektren addiert, um einen Mittelwert zu bilden. Das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert sich um den Faktor $\sqrt{n}$, wobei n die Zahl der gemittelten Spektren ist. Zu diesem Zweck wurde bisher ein Signalaverager der Firma Nicolet verwendet. Nachteilig war, daß maximal vier verschiedene Spektren gleichzeitig gespeichert werden konnten. Das heißt, daß bei mehr als vier Spektren während der Messung die anfallenden Spektren zur Dokumentation ausgezeichnet und die Differenzspektren angefertigt werden mußten. Außerdem standen sie für eine weitere Bearbeitung nicht mehr zur Verfügung. Aus diesen Gründen wurde der Signalaverager durch einen Personalcomputer der Firma Commodore Typ 4032 mit Drucker und Diskettenspeicher ersetzt. Die Kommunikation zwischen Rechner und Spektrometer erfolgt mit einem andi - Meßwerterfassungssystem der Firma Zahner Elektrik aus Kronach. Um das andi - System voll ausnutzen zu können, mußte zusätzlich ein Interface ²⁾ gebaut werden, mit dem eine Pegelverschiebung und eine variable Verstärkung des Analogausgangssignals möglich ist. Zusätzlich können mit dem Interface und den Digitalausgängen des andi der XY-Schreiber ferngesteuert werden und die Analogausgänge auf verschiedene Verbraucher

wie z. B. Oszillograph, Schreiber oder Spektrometer umgeschaltet werden. Spektren werden mit dem Programm RAMPE aufgenommen.

Mit diesem Programm kann zunächst der Rampengenerator des Spektrometers auf den gewünschten Energiebereich eingestellt werden. Die aufgenommenen Spektren werden vor dem Mitteilen zunächst auf dem Oszillographen begutachtet und können dann eventuell noch gelöscht werden. Die gemittelten Spektren werden anschließend vor dem Abspeichern auf Diskette mit Hilfe eines XY-Schreibers ausgezeichnet. Daneben ermöglicht das Programm ein vollständiges Druckerprotokoll, in dem alle entscheidenden Parameter der Messung festgehalten werden. Zusätzlich können mit diesem System die Probentemperatur und die Gaszugaben (über Druck und Zeit) erfaßt werden.

Die Bearbeitung der Spektren, wie das Anfertigen von Differenzspektren, das Differenzieren, das Integrieren, das Glätten und die endgültige Dokumentation werden mit dem Programm RABPE durchgeführt. Das in weiteren Teilen mit dem bereits von Brenk^{7,2)} entwickelten Programm "Babes" übereinstimmt. Mit Hilfe dieses Programms können die Spektren zusätzlich auch ausgeplottet werden.

Das System kann durch eine hochauflösende Bildschirmgraphik sinnvoll erweitert werden. Mit einer solchen Graphik werden der Oszillograph durch den Bildschirm des Computers und der XY-Schreiber durch den Drucker ersetzt, wodurch die Dokumentation vereinfacht wird. Zusätzlich können dann am Bildschirm mathematische Operationen, wie das Auffinden von Peak Maxima und das Festlegen der Fermikante bei UP-Spektren zur Bestimmung des Null-Punktes des Koordinatensystems durchgeführt werden.

2.1.6 Versuch zur Erzeugung einer He II - Gasentladung zur Aufnahme von He II - UP-Spektren

In der Literatur^{8,9,10,11,12)} findet man eine Anzahl von verschiedenen Lampenkonstruktionen zur Erzeugung der He II - Resonanzlinie. Als besonders günstig erweist sich die Konstruktion von Vorbürger⁸⁾, da die von H. Papp^{1,13)} gebaute He I - UV - Lampe, die bereits in die Apparatur eingebaut ist, weitgehend unverändert verwendet werden kann.

Die Verfügbarkeit von He II - Licht ist einmal aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Spektren aus der Literatur wünschenswert. Außerdem sollte die Oberflächenspezifität¹⁴⁾ von UPS vergrößert werden, da die Austrittstiefe für Elektronen bei der Energie des He II - Lichts mit 40,8 eV mini-

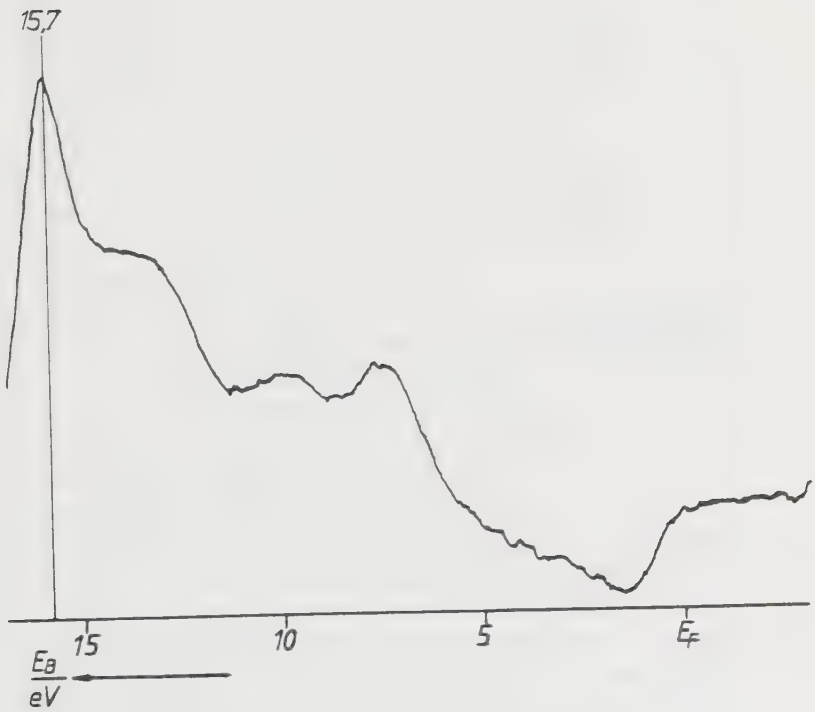


Abb. 5:

UP-Differenzspektrum aus einer sauberen und einer mit H_2O belegten Co 1120 - Oberfläche

mal ist. Dazu kommt noch, daß die Ionisierungsquerschnitte ^{15) 8)} von Molekülen für He I und He II unterschiedlich sind, und somit ein weiteres Unterscheidungskriterium zur Verfügung steht. Zusätzlich haben He II - UP - Spektren den Vorteil, daß keine Sekundärelektronenkaskade wie bei He I - UP - Spektren auftritt. Bei der Untersuchung von Adsorptionssystemen kann es zu einer Erhöhung der Emission im Bereich der Sekundärelektronenkaskade kommen, die fälschlicherweise für einen Peak gehalten werden kann. Dieser Effekt wirkt besonders bei Differenzspektren, wie z.B. der scheinbare Peak bei 15,7 eV in Abb. 5, störend.

Bei der vorhandenen UV - Lampe handelt es sich um eine fensterlose Mikrowellen Gasentladungslampe. Die Mikrowellenfrequenz beträgt 2,45 GHz. Das Helium wird über ein Dosierventil in ein Quarzrohr eingeleitet, dessen Mitte vom Hohlraumresonator umschlossen wird. An das Quarzrohr schließt sich die differentielle Pumpeinheit an, die gleichzeitig als Lichtleiter dient. Beim normalen Betrieb als He I - UV - Lampe beträgt der Heliumdruck ca. 70 Pa. Der Heliumdruck in der Apparatur steigt auf ca. $4 - 7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Die Lampe nimmt unter diesen Bedingungen 200 Watt auf. Die Optimierung erfolgt über den Gasdruck und die Abstimmung des Hohlraumresonators. Bei kleineren Drucken (≤ 15 Pa), wie sie notwendig sind, um die Strahlung von Gasionen, wie z.B. die He II - Linie zu erhalten, wird die Entladung instabil und die Lampe erlischt. Um Mikrowellenlampen auch bei kleineren Drucken stabil betreiben zu können, schlagen die Autoren vor, die Elektronencyclotronresonanz auszunutzen. Dazu wird parallel zum Quarzrohr ein Magnetfeld angelegt. Es ist dabei mit zwei Effekten zu rechnen. Einmal werden die Elektronen zwischen den Zusammenstößen auf Spiralbahnen um die Feldlinien gezwungen und ihr Weg in der Gasphase verlängert. Zweitens werden die Elektronen zu wesentlich höheren Energien zwischen den Zusammenstößen angeregt, wenn das Magnetfeld auf die Cyclotronfrequenz abgestimmt ist. Dies ist der Fall, wenn die Mikrowellenfrequenz (2,45 GHz) $\omega = \frac{e}{m} \cdot B$ ist, wobei e/m das Verhältnis von Ladung zu Masse des Elektrons und B die magnetische Flußdichte ist. Voraussetzung ist allerdings, daß die Elektron - Atom - Zusammenstoßhäufigkeit klein im Vergleich zur Cyclotronfrequenz ist. Das ist der Fall bei kleinen Gasdrucken. Die Autoren behaupten, daß sie unter diesen Bedingungen eine He II - Ausbeute von 50 % der He I - Ausbeute erhalten. Unter normalen Bedingungen als He I - Lampe beträgt die Ausbeute an He II Strahlung nur 0,5 %.

Zur experimentellen Durchführung mußte die vorhandene Lampe mit einem

Magneten ergänzt werden. Um bei einer Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz Resonanz zu erhalten, benötigt man ein Magnetfeld von $8,7 \cdot 10^{-2}$ T. Es wurde deshalb ein Magnet mit einer Spule aus 1000 Windungen mit einem Drahtdurchmesser von 1,06 mm gebaut. Der Kern und die Polschuhe wurden aus einem weichmagnetischen Werkstoff (R Fe 120) für Gleichstromrelais nach Din 17 405 gefertigt, der freundlicherweise von der Firma Siemens zur Verfügung gestellt wurde. Der Spalt ist so geformt, daß er den Entladungskäfig umschließt. In der Mitte des Spalts wird bei einem Spulenstrom von 2,5 A ein Magnetfeld von 0,122 T gemessen. Zusätzlich wurde in die Gaszuleitung ein Hochdruckionisationsmanometer eingebaut, um reproduzierbare Heliumdrücke einstellen zu können. Eine Vorstellung der Anordnung vermittelt Abb. 6:

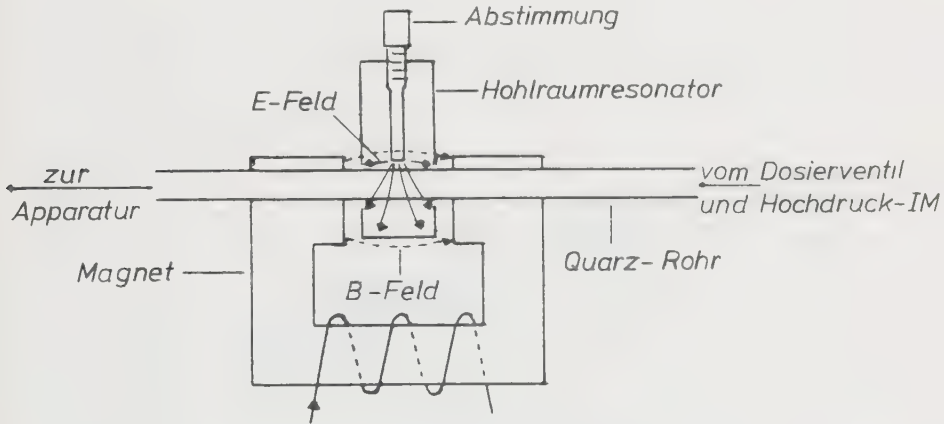


Abb. 6:
Schematischer Aufbau der Heliumlampe

Die Versuche wurden mit einem Co (11 $\bar{2}$ 0) Einkristall als Probe und dem LEED/AES - Analysator im einfach differenzierende Modus durchgeführt. Die Modulationsspannung betrug 0,7 V. Bei montiertem Magneten aber ausgeschaltetem Spulenstrom erhielt man ein Spektrum wie in Abb. 7a, das dem He I zuzurechnen ist.

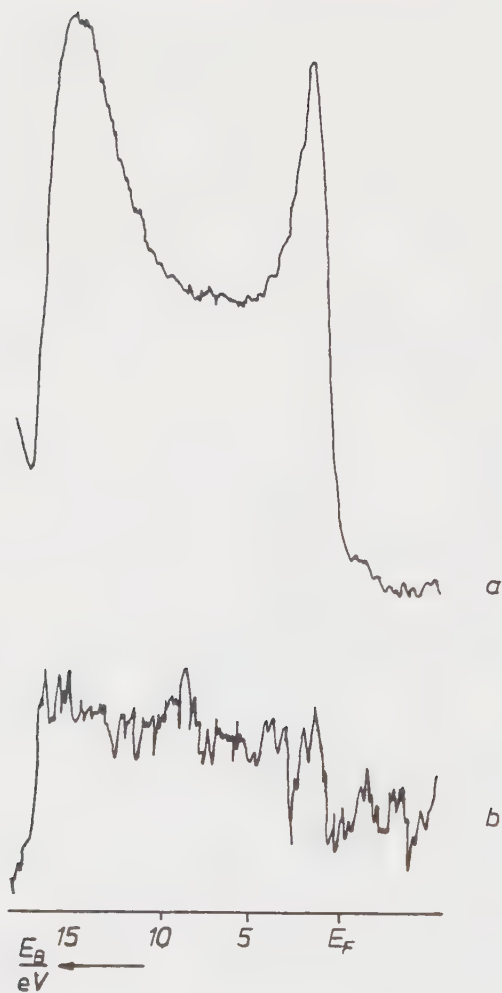


Abb. 7: a) HeI-UP-Spektrum der sauberen $\text{Co}(11\bar{2}0)$ Oberfläche
b) HeI-UP-Spektrum der sauberen $\text{Co}(11\bar{2}0)$ Oberfläche bei vermindertem He-Druck und eingeschaltetem Magneten.

Der Druck in der Leitung betrug 66 Pa. Der Mikrowellengenerator lieferte unter diesen Bedingungen die volle Nutzleistung von 200 Watt. Der Druck im Rezipienten betrug $4,7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Die Leuchtfront der Gasentladung reichte unter diesen Bedingungen bis zum Anfang der differentiellen Pump-einheit. Bei eingeschaltetem Magneten ließ sich der Druck in der Zu-leitung zunächst auf 13 Pa senken. Der Druck im Rezipienten fiel auf $2,7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Um die Entladung stabil zu halten, betrug die Feldstärke $7,50 \cdot 10^{-2}$ T. Die Lampe nahm dabei maximal 80 Watt auf. Man erhielt unter diesen Bedingungen das Spektrum aus Abb. 7b. Die Verstärkung gegenüber dem Spektrum aus Abb. 7a ist um den Faktor 5 größer.

Bei dem bereits oben erwähnten Magnetfeld von $7,50 \cdot 10^{-2}$ T konnte der Druck in der He - Leitung auf 8 Pa gesenkt werden, ohne daß die Gasent-ladung erlosch. Die Leistungsaufnahme der Lampe fiel auf 70 Watt. Pa-rallel zur Druckverminderung änderte sich die Farbe der Gasentladung von hellorange nach blaugrün. Mit diesem Farbwechsel ist normalerweise eine Intensitätszunahme der He II - Linie verbunden ¹⁶⁾. Versuche zur Aufnahme von UP-Spektren unter diesen Bedingungen scheiterten an der zu geringen Empfindlichkeit des Analysators.

Bei Verwendung des Magneten fand die Entladung innerhalb des Spalts der Polschuhe statt, so daß die Leuchtfront im Vergleich zur normalen He I - Entladung um 6 cm weiter von der Probe entfernt war und damit die Inten-sität des auf der Probe ankommenden Lichts zusätzlich vermindert wurde. Der Versuch, mit Hilfe anderer Polschuhe die Leuchtfront weiter in die Nähe der Probe zu verschieben, brachte keine Verbesserung. Zum Schluß wurde der Einfluß von Magnetfeldern auf die He I - Spektren untersucht. Dazu wurde die Lampe wie in Abb. 7a unter normalen Bedingungen für die He I - Entladung betrieben und die Spektren bei verschiedenen Spulenströ-men registriert. Wie man aus Abb. 8 erkennt, verändert sich sowohl die Intensität als auch die Lage der einzelnen Peaks. Diese Abweichungen stimmen qualitativ gut mit den Ergebnissen von Distefano und Pierce ¹⁷⁾ überein, die eine verallgemeinerte Verbreitungsfunktion für Gegenfeld-analysatoren bei photoelektrischen Messungen hergeleitet haben.

Es muß allerdings dazu bemerkt werden, daß zum Zeitpunkt der Messungen der Analysator noch nicht durch einen μ - Metallzylinder gegen Magnet-felder abgeschirmt war.

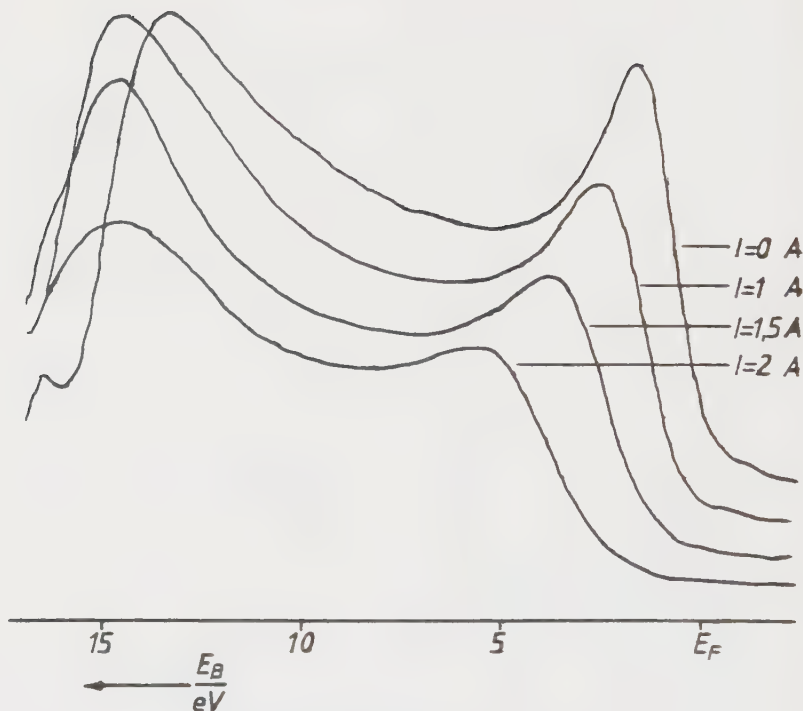


Abb. 8:

Einfluß von unterschiedlich starken Magnetfeldern auf He I Spektren

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es auf Grund der Cyclotronresonanz möglich ist, den Gasdruck für die Entladung erheblich zu senken und damit wahrscheinlich eine Intensitätszunahme der He II - Linie gegenüber der He I - Linie zu erzielen. Allerdings ist die absolute Intensität für eine LEED - Optik als Elektronenanalysator nicht ausreichend. Außerdem wäre selbst im Fall eines Erfolges mit erheblichen Abschirmmaßnahmen zu rechnen, da Magnetfelder nicht nur im Analysatorbereich sondern auch am Entstehungsort der Elektronen, also an der Probe störend wirken.

2.1.7 Herstellung einer schwingenden Gegenelektrode für Austrittspotentialänderungsmessungen nach der Kelvinmethode und Beseitigung der Drift der Grundlinie bei s_p - Messungen.

Zunächst muß die Orientierung^{30,31)} der Piezokeramik festgestellt werden. Dazu wird zwischen Vorder- und Rückseite der Piezokeramik eine Gleichspannung von ca. 100 V angelegt, wobei sich die Keramik biegt. Anschließend wird in Längsrichtung dieser Biegung ein ca. 10 mm langer und 2 mm breiter Streifen herausgeschnitten. Bei dem vorhandenen Material - es handelt sich um Rechtecke - erfolgt die Biegung entlang der längeren Kante, so daß in dieser Richtung die Länge des herausgeschnittenen Stücks 10 mm betragen soll. Dieses Keramikstück wird dann auf einen 25 - 30 mm langen, 1,5 - 2 mm breiten und 0,2 mm dicken Mo - Streifen aufgeklebt. Als Klebstoff wird Leak - Seal (VG) verwendet. Für die Funktionsfähigkeit der Schwingelektrode hat es sich als notwendig erwiesen, die Klebstoffschicht so dünn als möglich zu halten. Dies wird am einfachsten durch eine vorherige Verdünnung des Leak - Seals mit Methylethylketon im Verhältnis 1:1 erreicht. Die Kleb-
stelle wird dann über Nacht bei 180° C im Trockenschrank getrocknet. Danach wird das andere Ende des Mo - Streifens verglast. Zu diesem Zweck muß das betreffende Ende des Streifens in einer Bunsenbrennerflamme kurz oxidiert werden. Über die oxidierte Zone schiebt man 2 - 3 mm weit eine Kapillare aus Wolframeinschmelzglas mit einem Innendurchmesser von ca. 2 mm. Anschließend erhitzt man das Glas in der Bunsenbrennerflamme bis es an dem Mo - Streifen haftet. Der überschüssige Rest der Kapillare wird abgezogen und das am Mo haftende Glas wird zu einer kleinen Perle zusammengeschmolzen. Es empfiehlt sich, den Streifen zur besseren Wärmeabführung während des Oxidierens und Schmelzens mit einer breiten Pinzette zu halten. Im Interesse einer hohen Schwingungsfrequenz der Elektrode sollte die Perle möglichst klein sein. Mit einer Rundzange wird aus einem Wolframdraht (Durchmesser 0,2 cm) eine Öse mit einem Durchmesser von 4 - 5 mm geformt. Die Drahtenden werden so weit verdreht, daß die Öse einen Stiel von etwa 8 - 10 mm erhält. Auf die Öse wird ein hochtransparentes VA - Stahlnetz gepunktet. Es muß darauf geachtet werden, daß keine Drahtenden überstehen und das Netz an jeder Stelle mit dem Wolframdraht der Öse verschweißt ist. An das Stielende wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ebenfalls eine kleine Glasperle angebracht. Beide Glasperlen werden nun in einer Bunsenbrennerflamme unter Berücksichtigung der geometrischen Anordnung verschmolzen. Der Übergangswiderstand zwischen dem Mo - Streifen

und dem W - Draht muß danach unendlich sein. Als Ableitelektrode wird ein 0,1 mm dicker geglühter Platindraht an den Stiel gepunktet. Der Funktions-test erfolgt sinnvollerweise schon, sobald die Glasperle an den Mo - Streifen angeschmolzen ist. Im Sinne eines späteren, guten Signal/Rausch - Verhältnisses sollte der Mo - Streifen bereits zu diesem Zeitpunkt mit einer gut sichtbaren Amplitude schwingen. Da es möglich ist, daß die Ausgangs - amplitude des Oszillators zu gering ist, kann es notwendig sein, einen Transformator mit einem Übertragungsverhältnis von 1 : 5 zwischenzuschalten. Damit die Frequenz der fertigen Schwingelektrode größer als 50 Hz wird, sollte die Frequenz des Mo - Streifens größer als 100 Hz sein. Die Frequenz kann nachträglich in gewissen Grenzen durch den Einspannpunkt im Elektrodenhalter variiert werden. Allerdings ist meistens eine Frequenzzunahme mit einer Verminderung der Amplitude verbunden. Die Frequenz der wie oben beschrieben hergestellten Elektroden liegt zwischen 60 und 80 Hz. Bei sp - Messungen trat in unterschiedlichem Maß eine Drift der Grundlinie auf, die sich sehr störend auswirkte, da über deren Konstanz im Lauf der Messung keine verlässliche Aussage möglich war. Andererseits konnte eine Verminderung der Drift festgestellt werden, wenn der Eingang des Lock-in - Verstärkers und die Schwingelektrode im Betrieb geerdet wurden. Dieses Verhalten ließ den Schluß zu, daß die Drift durch Aufladungen zwischen Abschirmung und Verbindungsleitung verursacht wurde. Zur Beseitigung der Drift mußte also dafür gesorgt werden, daß die Schwingelektrode immer auf Erdpotential liegt, ohne daß dadurch das Meßsignal beeinträchtigt wird. Da es sich bei der Schwingkondensatormessung um die Messung des Verschiebungsstroms handelt, werden die oben genannten Bedingungen in fast idealer Weise von einem Stromspannungswandler²⁹⁾ wie in Abb. 9 erfüllt. Da es sich um sehr kleine Ströme handelt, muß ein Operationsverstärker mit Fet - Eingang verwendet werden. Mit Hilfe dieser Schaltung, der zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses ein aktives Bandpaßfilter nachgeschaltet wurde, konnte die Drift der Grundlinie völlig beseitigt werden.

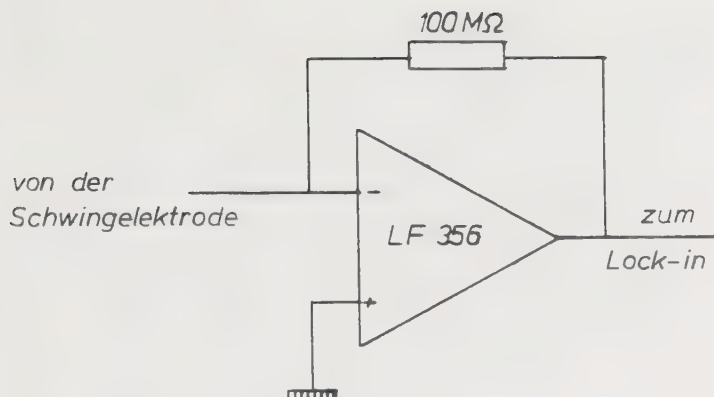


Abb. 9:

Prinzipielle Schaltung des Vorverstärkers zur Verminderung der Drift bei Schwingkondensatormessungen.

2.1.8 Bau einer Zeitschaltuhr für die Titansublimationspumpe

Auf Grund der häufigen Ausfälle der mechanischen Zeitschaltuhr, die ursprünglich in das Steuergerät der Titansublimationspumpe eingebaut war, mußte nach einem äquivalenten Ersatz gesucht werden. Im Sinne einer einfach realisierbaren, zuverlässigen und billigen Lösung kam nur eine elektronische Zeitschaltuhr in Frage.

Zur Realisierung der nötigen Schaltzeiten wurde das Timer - IC XR - 2242 verwendet, mit dem Zeiten von einigen Mikrosekunden bis zu mehreren Tagen möglich sind. In der Schaltung ²⁾ aus Abb. 10 werden zwei solche IC's verwendet.

IC 1 arbeitet als bistabiler Multivibrator und ist für die Zeitdauer der Perioden, in denen die Pumpe abgeschaltet ist, verantwortlich. Die Periodendauer kann über das Potentiometer R 9 zwischen 0,5 - 3,5 h eingestellt werden. Über das Differenzierglied $C_2 / R 13$ wird am Ende der Abschaltperiode IC 2 getriggert. IC 2 arbeitet als monostabiler Multivibrator und bestimmt die Einschaltdauer der Pumpe. Die Pumpdauer kann mit R 5 zwischen 0 und 5 min gewählt werden.

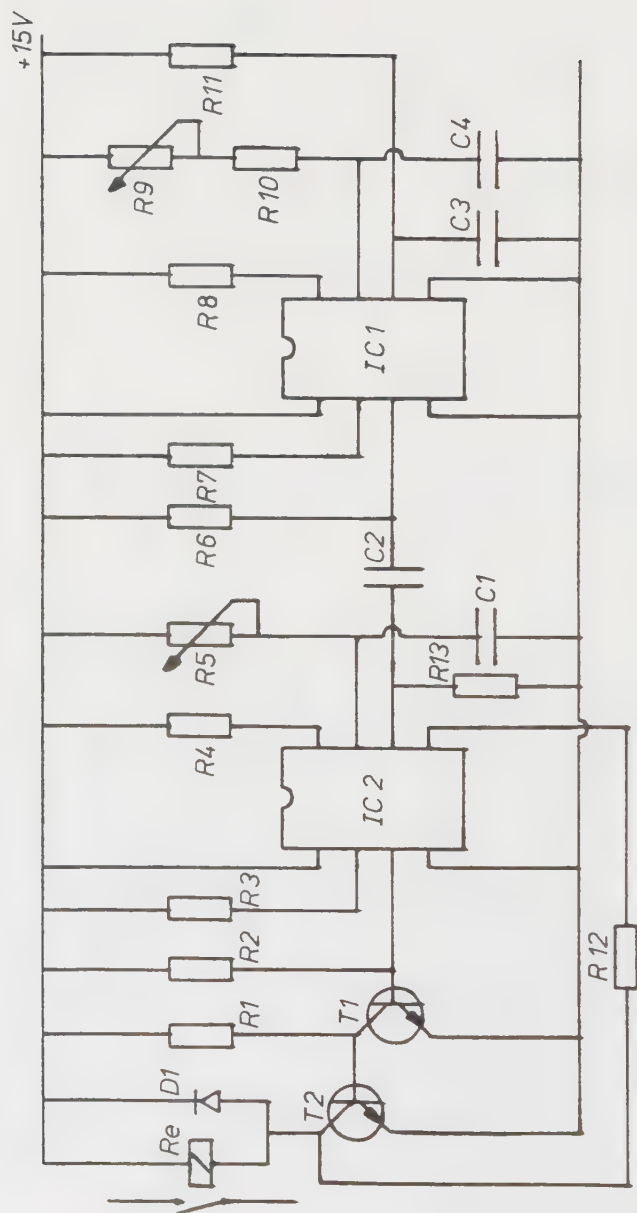


Abb. 10:
Schaltplan der Zeitschaltuhr zur Steuerung der Titransublimationspumpe.

2.2 Eigenschaften der untersuchten Systeme

2.2.1 Die Kugelmodelle der zur Verfügung stehenden Co- und Fe- Einkristalloberflächen.

In Abb. 11 sind die für die Adsorption von Wasser verwendeten Co-Einkristalloberflächen dargestellt. Es handelt sich dabei um das hexagonal dichtest gepackte (hcp)- α -Co, das bis etwa 740 K stabil ist.

Die Anzahl der an der Oberfläche liegenden Co-Atome beträgt:

$$n_{\text{Co}(0001)} = 1,83 \times 10^{19} \text{ Co-Atome pro m}^2$$

$$n_{\text{Co}(11\bar{2}0)} = 1,12 \times 10^{19} \text{ Co-Atome pro m}^2$$

Abb. 12 zeigt die niedrigst indizierten Flächen des kubisch-innenzentrierten Gitters (bcc) von α - Fe, das bis 1180 K stabil ist. Die Anzahl der an der Oberfläche liegenden Atome beträgt:

$$n_{\text{Fe}(110)} = 1,72 \times 10^{19} \text{ Fe-Atome pro m}^2$$

$$n_{\text{Fe}(100)} = 1,22 \times 10^{19} \text{ Fe-Atome pro m}^2$$

$$n_{\text{Fe}(111)} = 0,7 \times 10^{19} \text{ Fe-Atome pro m}^2$$

Die in der Zeichnung der (111)-Fläche mit 1 bezeichneten Fe-Atome liegen an der Oberfläche, während die Atome 2 um 0,08 und die Atome 3 um 0,16 nm unterhalb der Oberfläche angeordnet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die dichtest gepackte Fläche, die (110)-Fläche, untersucht.

2.2.2 Gasförmiges CO, CO₂ und H₂O

Da einer Deutung der Ultraviolettphotoelektronenspektren von adsorbierten Gasen das Molekülorbitalschema des gasförmigen Zustands zu Grunde liegt, werden an dieser Stelle die UP-Spektren und die MO-Schemata der untersuchten Gase dargestellt.

Gasförmiges CO besitzt ein Dipolmoment von $3,74 \cdot 10^{-31} \text{ Cm}^{19}$), wobei die positive Ladung am Sauerstoff sitzt.

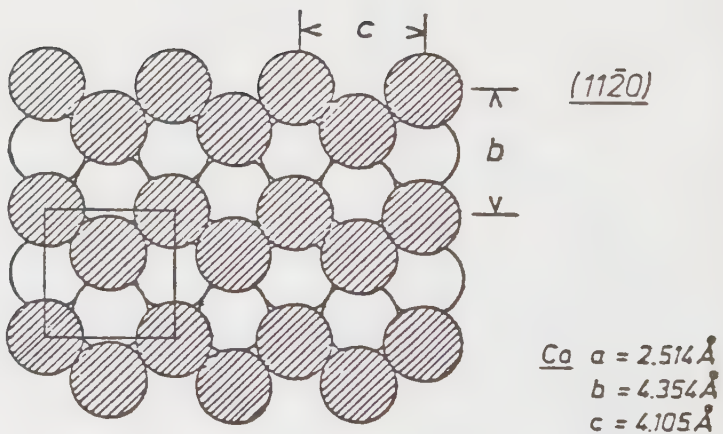
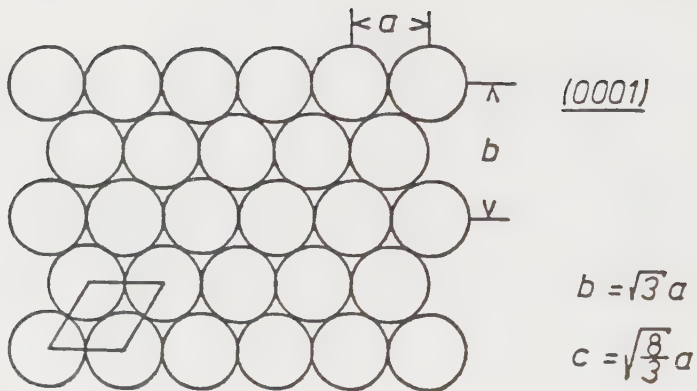
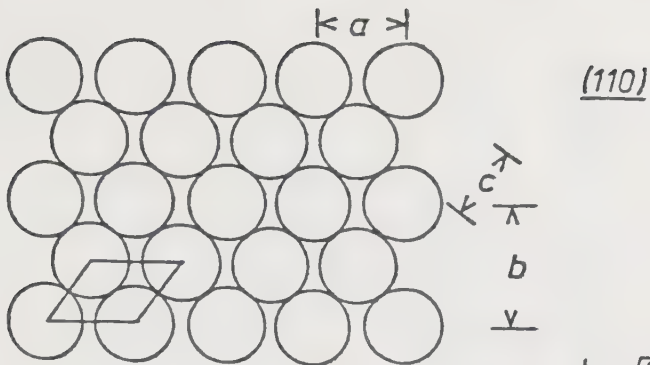


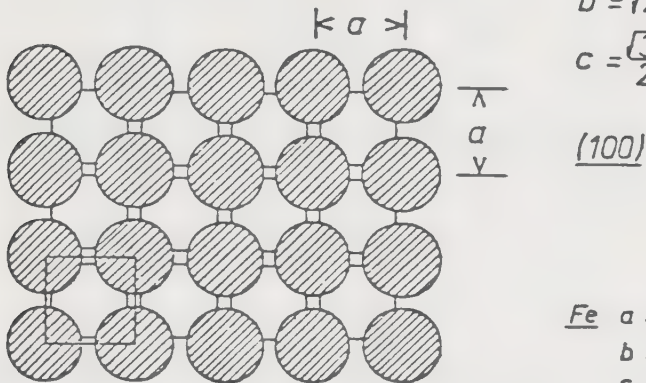
Abb. 11:

Strukturen der untersuchten Co - Einkristalloberflächen



$$b = \sqrt{2}a$$

$$c = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$



Fe $a = 2.86 \text{ \AA}$

$b = 4.045 \text{ \AA}$

$c = 2.477 \text{ \AA}$

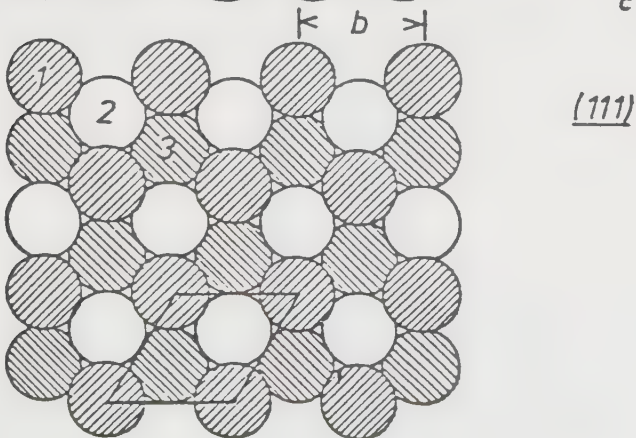


Abb. 12:

Niedrig indizierte Flächen im bcc Gitter (α - Fe)

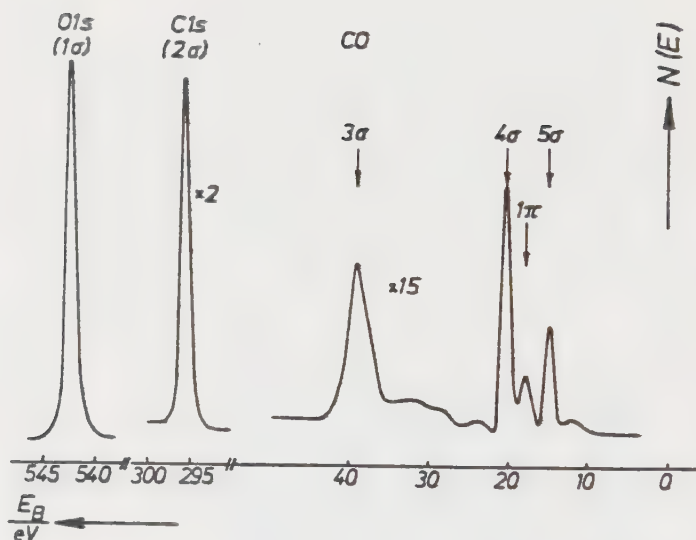


Abb. 13:

XP-Spektren von gasförmigem CO

Abb. 13 zeigt das Mg K α - Röntgen - Photoelektronen - Spektrum (XPS) von gasförmigem CO²⁰⁾. Die Bindungsenergiewerte in bezug auf das Vakuumniveau betragen:

O 1s (= 1σ)	542,1 eV
C 1s (= 2σ)	295,9 eV
3 σ	38,3 eV
4 σ	20,1 eV
1 π	17,2 eV
5 σ	14,5 eV

Die Zuordnung der Peaks erfolgt mit Hilfe des MO-Schemas von CO, das in Abb. 14a dargestellt ist. Zusätzlich ist in Abb. 14b die geometrische Anordnung der Molekülorbitale wiedergegeben. Im UP-Spektrum, das auf Grund der Schwingungsübergänge weniger übersichtlich ist, liegen die Valenzorbitale 4 σ, 1 π und 5 σ bei etwa den gleichen Energien wie im XP-Spektrum²²⁾.

Bei 20 K auf polykristallinem Cu physisorbiertes CO zeigt für die 4 σ, 1 π und 5 σ-Orbitale denselben Energieabstand, jedoch sind auf Grund extraatomarer Relaxation die Bindungsenergien im Vergleich zur Gasphase um etwa 1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben²³⁾.

C

CO

O

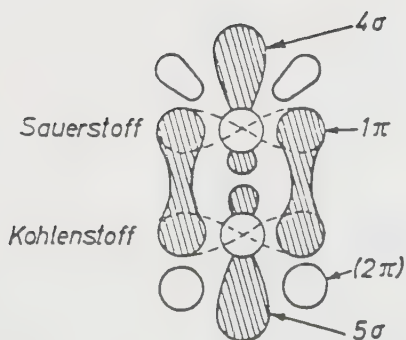
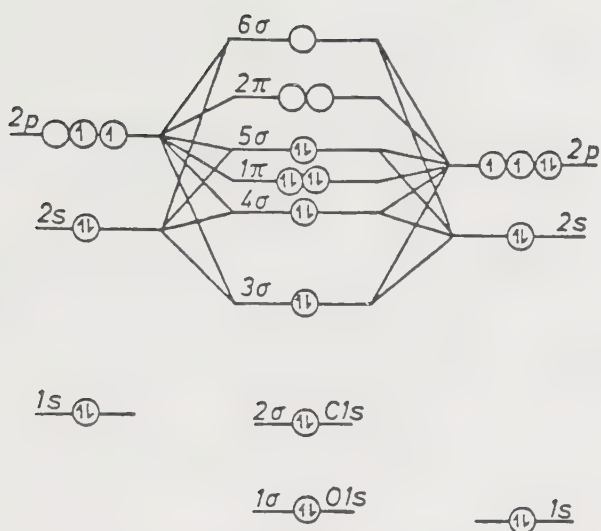


Abb. 14a:

MO-Schema von gasförmigem CO (nicht maßstabsgetreu)

Abb. 14b:

Schematische Darstellung der räumlichen Anordnung der CO - Molekülorbitale

Für die Bindung des CO an Übergangsmetalle wird heute das Blyholder Modell anerkannt ^{24,25)}. Das Modell nimmt an, daß CO über das 5 σ - Orbital, dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff, mit geeigneten Metallorbitalen eine Sigmabindung eingeht und gleichzeitig, wie bei den Übergangsmetallcarbonylen, eine Rückbindung von d-Elektronen des Metalls in das antibindende unbesetzte $2\pi^*$ Orbital des CO erfolgt. Der Van-der-Waals Durchmesser für adsorbiertes CO, abgeleitet aus der vollständig belegten (111) - Oberfläche von Pt ²⁶⁾, beträgt 0,317 nm.

Das Dipolmoment von Wasser beträgt $6,18 \cdot 10^{-30}$ Cm mit dem negativen Ladungsschwerpunkt auf dem Sauerstoffatom. Das XP-Spektrum von Wasserdampf und das zugehörige MO-Schema sind in Abb. 15a und 15b dargestellt ²⁰⁾.

Die Bindungsenergien in bezug auf das Vakuumniveau betragen:

1b ₁	12,6 eV
2a ₁	14,7 eV
1b ₂	18,4 eV
1a ₁	32,2 eV
01s	539,7 eV

Diese Werte stimmen gut mit den Werten überein, die für das UP-Spektrum gefunden werden ²²⁾.

Bei CO₂ handelt es sich im Gegensatz zu H₂O um ein lineares dreiatomiges Molekül. Das He I-UP-Spektrum von gasförmigem CO₂ ist in Abb. 16a ²²⁾ dargestellt. Abb. 16b ²⁸⁾ zeigt das zugehörige MO-Schema. Die Bindungsenergien in bezug auf das Vakuumniveau betragen:

1 π_g	13,78 eV
1 π_u	17,32 eV
3 σ_u	18,08 eV
4 σ_g	19,4 eV

Für die Experimente mit CO und CO₂ wurden Reinstgase von Linde verwendet. Bei dem verwendeten Wasser handelte es sich um Leitfähigkeitswasser, das durch mehrfache Vakuumdestillation nachgereinigt und entgast wurde. Die massenspektrometrische Analyse zeigte lediglich wechselnde Mengen Wasserstoff als Verunreinigung. Dieser Wasserstoff dürfte allerdings auf die Zersetzung von Wasser an den Metallteilen der Apparatur oder die Verdrängung von Wasserstoff durch Wasser in der Pumpe zurückzuführen sein.

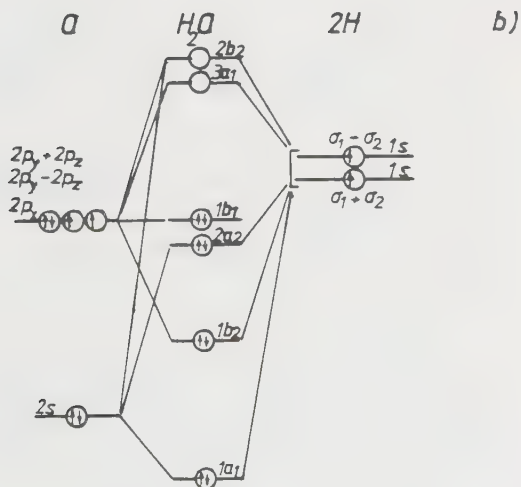
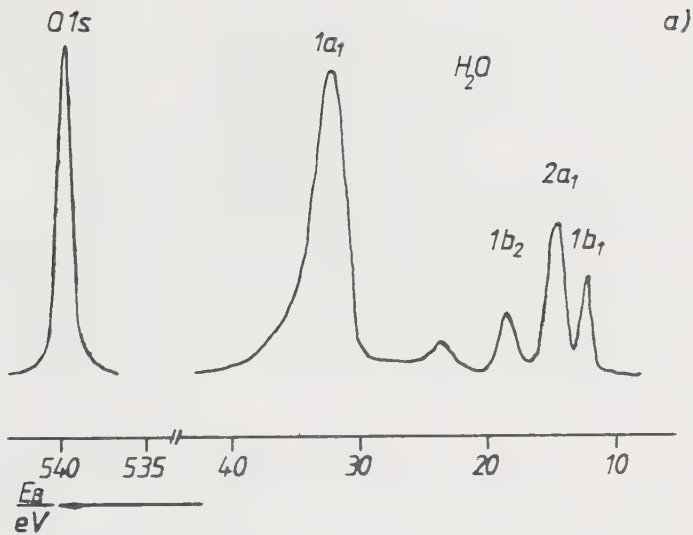


Abb. 15a: XP-Spektrum von gasförmigem Wasser

Abb. 15b: MO-Schema von Wasser

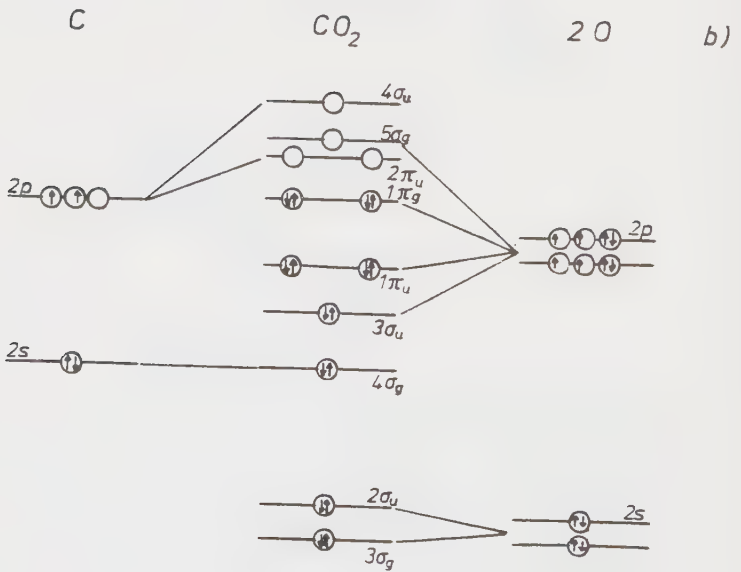
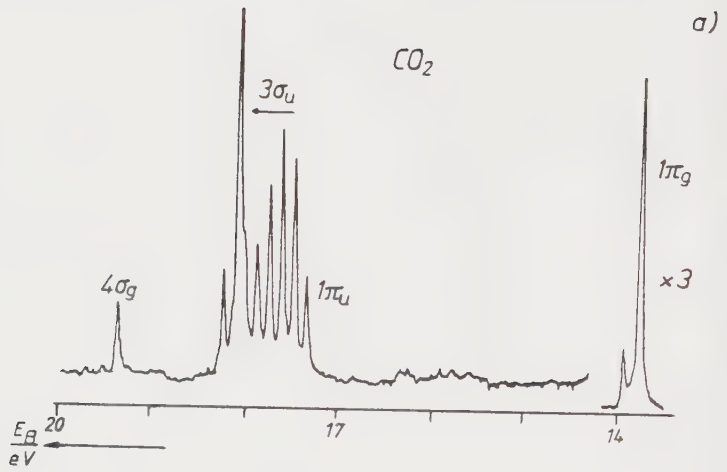


Abb. 16a: He I - UP - Spektrum von CO_2

Abb. 16b: MO-Schema von CO_2

2.2.3 Die Angabe der Gaszugabe

Bisher wurde als Maß für die Gaszugabe die Einheit Langmuir verwendet. Ein Langmuir ist definiert als $1\text{L} = 10^{-6}\text{Torr s}$ und ist ungefähr die Gaszugabe, die zur Ausbildung einer Monoschicht notwendig ist, vorausgesetzt, daß der Haftkoeffizient gleich eins ist. Da die Einheit Langmuir keine SI-Einheit ist, muß ein sinnvoller Ersatz für diese Einheit gefunden werden. Es bietet sich zunächst an, das Langmuir einfach in SI-Einheiten umzurechnen. 1L entspricht dann $1,33 \cdot 10^{-4}\text{ Pa s}$.

Von Menzel²¹⁾ stammt der Vorschlag, das bisherige Maß für die Gaszugabe, das Produkt aus Druck und Zeit durch die Dosis, d.h. durch die Gesamtzahl der Stöße pro Einheitsfläche zu ersetzen. Diese Größe ist nämlich das physikalisch bedeutsame Maß für die Ausbildung einer bestimmten Oberflächenstruktur, zur Bestimmung des Haftkoeffizienten und der Reaktionswahrscheinlichkeit. Der Zusammenhang zwischen Dosis und Gaszugabe ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie.

$$n_s = \int \dot{n}_s dt = \int p / \sqrt{2\pi m k T} dt = \int \text{const} \cdot p / \sqrt{MT} dt$$

wobei $\dot{n}_s$ die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit und Flächeneinheit, p den Druck, T die absolute Temperatur, m die Masse eines Moleküls und M die Molmasse bedeuten. Die Konstante nimmt, je nachdem, ob der Druck in Torr oder Pascal angegeben wird, die Werte $3,513 \cdot 10^{26}$ bzw. $2,635 \cdot 10^{24}\text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ an. Als Einheit für die Zahl der Stöße wird das Ex vorgeschlagen $1\text{Ex} = 10^{18}\text{ m}^{-2} = 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. Bei einem Haftkoeffizienten von 1 entsprechen etwa 10 Ex unabhängig von der Gasmasse und Temperatur einer Monoschicht.

Da üblicherweise die Strömungsverhältnisse in einer Vakuumapparatur nicht gut definiert sind und die Ionisationsmanometer nur für Stickstoff geeicht sind, stimmt der gemessene Druck, der schließlich für die Bestimmung der Gaszugabe und damit auch der Dosis verwendet wird, nicht mit dem wahren Druck vor der Probe überein. Ein genauer Vergleich der Belegung für Messungen an verschiedenen Apparaturen ist also genauso wenig möglich wie bei Verwendung des Langmuir. Die Temperaturabhängigkeit spielt vergleichsweise zu den anderen Unsicherheitsfaktoren keine entscheidende Rolle, da zum einen die Temperatur der Gase meist bei Raumtemperatur liegen dürfte und zum anderen die Temperatur nur über ihre Wurzel eingeht. Lediglich beim Vergleich von Gaszugaben verschiedener Gase an einer Apparatur kommen die Vorteile der neuen Einheit zum Tragen. Aus der oben ge-

nannten Gründen und der Tatsache, daß in der Literatur nach wie vor die Einheit Langmuir bzw. 10^{-4} Pas verwendet wird, wird auch in dieser Arbeit das Produkt aus Druck und Zeit als Zugabemaß beibehalten.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1 Das System Co (11 $\bar{2}$ 0) / Wasser³²⁾

3.1.1 Meßergebnisse

3.1.1.1 UPS-Untersuchungen

Die Abb. 17 zeigt die He I - UP-Spektren der Adsorption von H₂O auf einer Co (11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche bei 100 K. Dabei beobachtet man zunächst eine starke Abnahme der d-Band-Emission. Dieser Effekt wird auch bei der Adsorption von H₂O unter ähnlichen Bedingungen auf einer Co (0001)-^{32,34)} und einer durch Xe - Ionenbombardement aufgerauhten Co (0001)-Oberfläche^{32,34)} gefunden. Gleichzeitig wachsen mit zunehmender Belegung der Oberfläche durch H₂O drei zusätzliche Peaks auf. Bis zu einer Zugabe von 3L findet man die drei H₂O-Peaks jeweils bei der gleichen Bindungsenergie. Bei größeren Belegungen als 3L werden die drei Peaks zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dabei ist die energetische Lage der Peaks auf jeder Oberfläche anders. In Tabelle 1 sind die Bindungsenergien der 3 H₂O - Peaks für niedrige ($\leq$ 3L H₂O) Belegungen, für höhere (6 - 8L H₂O) zusammen mit den Bindungsenergien des gasförmigen Wassers²²⁾ dargestellt.

Tabelle 1

Bindungsenergien aus den durch die Wasseradsorption verursachten Peaks

Co (11 $\bar{2}$ 0)	$\leq$ 3L H ₂ O	7,3	9,9	13,5
	7,5L H ₂ O	7,8	10,8	13,8
Co (0001)	$\leq$ 3L H ₂ O	6,9	9,3	13,0
	8L H ₂ O	7,6	10,6	13,6
Co (0001) aufgerauht	$\leq$ 3L H ₂ O	7,0	9,6	13,4
	6,7L H ₂ O	7,6	10,7	13,7
gasförmiges H ₂ O		12,6	14,7	18,3
Herkunftsorbital		1b ₁	3a ₁	1b ₂

Bei niedrigen Belegungen beobachtet man beim Übergang von Co(0001) zu Co (11 $\bar{2}$ 0) eine stärkere Zunahme der gemessenen Bindungsenergien als bei höheren Belegungen (6 - 8 L H₂O). Geht man zu noch höheren Belegungen über, wie z.B. in Abb. 17 das Spektrum, das nach einer Zugabe von 13,5L H₂O aufgenommen wurde, findet eine weitere Verschiebung statt.

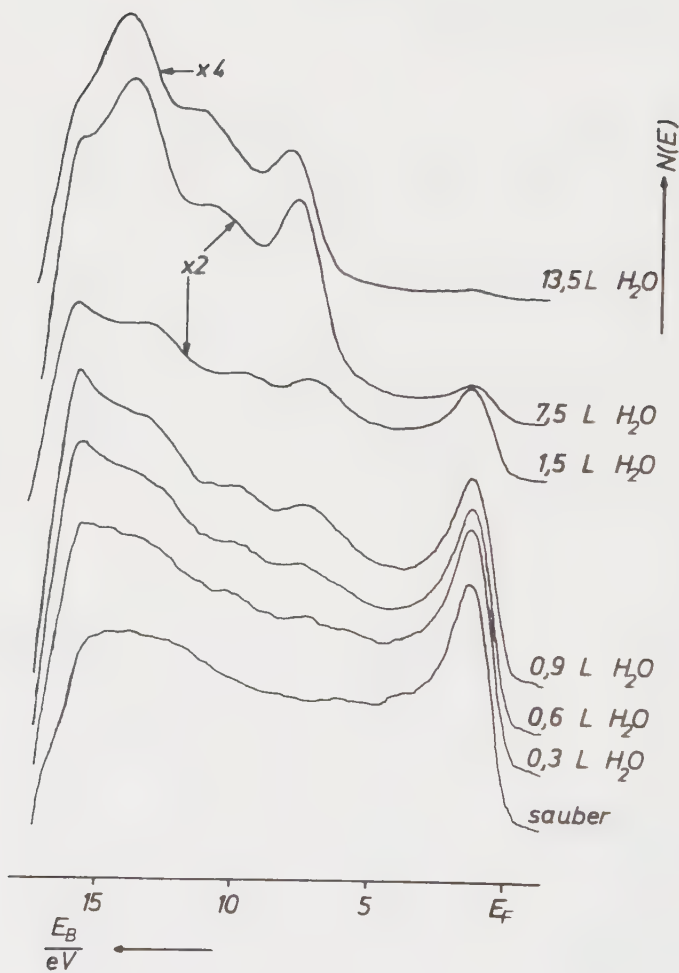


Abb. 17: HeI-UP-Spektren von H₂O auf einer Co(11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche bei 100 K.

Gleichzeitig verschwindet bei dieser großen Zugabe die d-Band-Emission fast völlig, was als Hinweis auf eine dicke Eisschicht verstanden werden kann. Die große Intensität der H_2O - Zusatzpeaks im Vergleich zur d-Band-Emission der sauberen Co-Oberflächen läßt den Schluß zu, daß die Photoelektronenausbeute für eine H_2O - Schicht größer als für Co ist. Bei allen drei Oberflächen findet eine Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade um etwa 1,2 eV in Richtung höherer Bindungsenergien statt. Diese Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade ist mit einer Erhöhung des Oberflächenpotentials um den gleichen Betrag zu erklären. Die Verschiebung ist nach einer Zugabe von etwa 2,6 L H_2O beendet.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 298 K kann im UP - Spektrum der Co (0001) Oberfläche keine Veränderung auf Grund von H_2O - Zugaben beobachtet werden, so daß man daraus schließen kann, daß kein H_2O adsorbiert wird. Führt man diesen Versuch jedoch mit einem Co (11 $\bar{2}$ 0) - Kristall durch, erhält man die Spektren aus Abb. 18. Bereits nach einer kleinen H_2O - Zugabe erscheint ein breiter Peak bei ungefähr 6,1 eV. 9,9 L H_2O bewirken eine Zunahme des Peaks bei 6,1 eV, außerdem kann ein weiterer kleiner Peak bei etwa 10 eV beobachtet werden. Stellt man über der Probe einen konstanten Wasserpartialdruck von $6 \cdot 10^{-5}$ Pa ein, wachsen die Intensitäten der beiden Peaks merklich. Im Differenzspektrum sieht man dann auch bei 13,5 eV einen Peak. Der Peak bei 6,1 eV wird auf seiner höherenergetischen Seite unsymmetrisch, was durch eine Überlappung mit einem Peak bei höherer Bindungsenergie verursacht wird. Reduziert man den H_2O - Druck über der Probe, wie es bei Spektrum 5 in Abb. 18 geschah, verschwinden der Peak bei 10 eV und die Schulter bei 7 eV fast vollständig. Die aufgerauhte Co (0001) - Oberfläche liefert die gleichen Ergebnisse wie die Co (11 $\bar{2}$ 0) - Oberfläche.

Abb. 19 zeigt die He I UP-Spektren der Co (11 $\bar{2}$ 0) - Oberfläche nach verschiedenen Wasserzugaben bei 413 K. Man beobachtet mit zunehmender Belegung eine geringe d-Band-Depression. Zusätzlich erscheint bei 6,1 eV ein einzelner breiter Peak. Die Zunahme des Peaks ist begleitet von einer Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade um 0,3 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie. Diese Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie entspricht einer Oberflächenpotentialabnahme um denselben Betrag. Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch bei 523 K. Dasselbe Verhalten zeigt auch das System Co (0001) / H_2O bei 486 K.

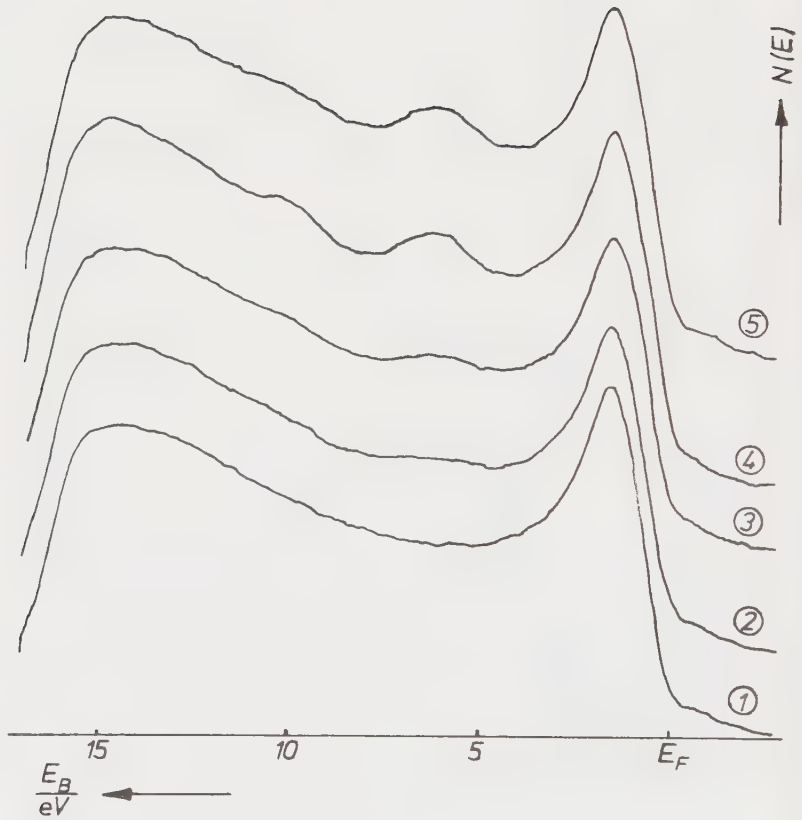


Abb. 18: HeI-UP-Spektrum von H_2O auf einer $Co(11\bar{2}0)$ Oberfläche bei 298 K:
 1) saubere Oberfläche 2) 2,4 L H_2O 3) 9,9 L H_2O 4) $P_{H_2O} = 6 \cdot 10^{-5}$ Pa
 5) $P_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-7}$ Pa.

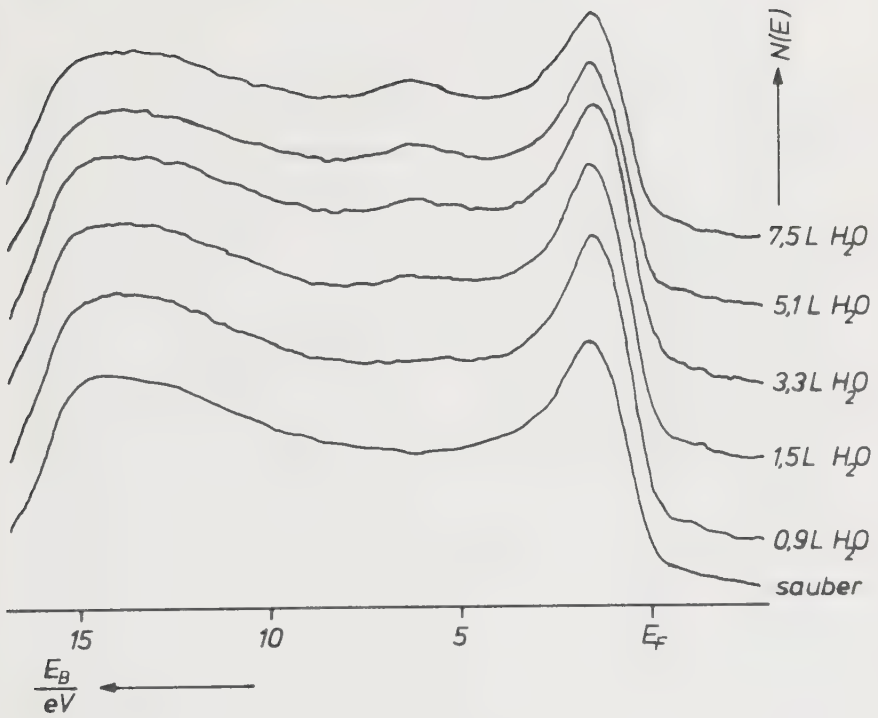


Abb. 19: HeI-UP-Spektrum von H_2O auf einer $\text{Co}(11\bar{2}0)$ Oberfläche bei 413 K .

3.1.1.2 Sp-Änderungsmessungen

Abb. 20 zeigt die sp-Änderung der Co ($11\bar{2}0$) - Oberfläche verursacht durch die Adsorption von H_2O bei 100 K. Zusätzlich enthält die Abb. 20 auch die sp-Änderung ³²⁾ der Co (0001)-bei 100 K, der aufgerauhten Co (0001)-Fläche bei 100 K und die eines bei 470 K getemperten polykristallinen Co-Films ³⁵⁾ bei 77 K. Die maximale Zunahme des Oberflächenpotentials beträgt auf allen Oberflächen $1,20 \pm 0,02$ V. Die unterschiedlichen Anfangssteigungen bei den verschiedenen Einkristalloberflächen sind vermutlich auf Unterschiede bei der Ausführung der Messung zurückzuführen. Bei den Messungen am System Co ($11\bar{2}0$) wurde das H_2O portionsweise zugegeben, während beim System Co (0001) die sp-Änderungen bei konstantem H_2O - Partialdruck durchgeführt wurden. Dadurch kann ein kleinerer Haftkoeffizient vorgetäuscht werden, weil sich einmal die Abschattung der Probenoberfläche durch die Referenzelektrode auswirkt, zum anderen mit einer Kontamination der Oberfläche durch Wasserstoff zu rechnen ist, der durch die permanente Anwesenheit von H_2O im Rezipienten entsteht. Verfolgt man nämlich die sp-Änderungen der Co (0001) - Oberfläche mit Hilfe der UP-Spektren, bei denen die Gaszugabe fast immer portionsweise erfolgt, sieht man, daß der Sättigungswert von $1,2 \text{ V} \pm 0,1$ bereits nach einer Zugabe von 2,6 L H_2O erreicht wird. Damit zeigen die beiden Co (0001) - Oberflächen das gleiche Verhalten wie die Co ($11\bar{2}0$) - Fläche.

Abb. 21 gibt die Oberflächenpotentialänderung von Co ($11\bar{2}0$) durch H_2O -Belegung bei 298 K wieder. Bei einem Wasserdruck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa beobachtet man zunächst eine schnelle Erhöhung des Oberflächenpotentials um 30 mV, der eine Erniedrigung um etwa 40 mV folgt. Eine weitere Erniedrigung um 10 mV tritt ein, sobald das H_2O abgepumpt wird. Wiederholt man die Gaszugabe und pumpt anschließend wieder ab, findet man ein ähnliches Verhalten, nur mit kleinerer Amplitude. Wenn man den Wasserdruck erhöht, tritt wieder eine schnelle Zunahme des Oberflächenpotentials auf, gefolgt von einer langsamen Abnahme.

Keine Änderung des Oberflächenpotentials durch Wasserzugaben bei 298 K zeigt die Co (0001) - Oberfläche.

Bei höheren Temperaturen findet man auf Grund von H_2O - Zugaben, sowohl für Co ($11\bar{2}0$) als auch für Co (0001) eine sp - Abnahme. Wie aus Abb. 22 ersichtlich ist, strebt die sp-Erniedrigung nach etwa 130 L H_2O einem Sättigungswert von - 450 mV zu, der unabhängig von der untersuchten Oberfläche und der Proben temperatur ist. Allerdings nimmt bei Co ($11\bar{2}0$)

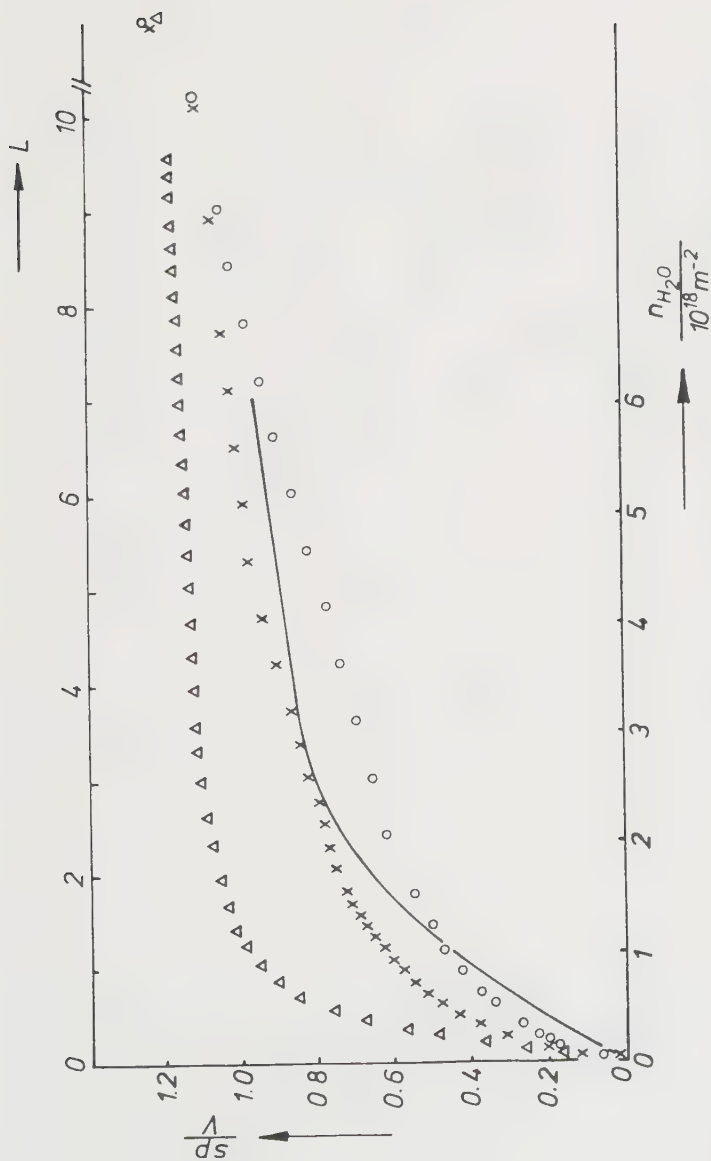


Abb. 20: Änderung des Oberflächenpotentials durch die Adsorption von H_2O bei 100 K auf Co(0001) (O), auf aufgerauhtem Co(0001) (X), auf Co(11 $\bar{2}$ 0) (Δ), und bei 77 K auf einem polykristallinen Co-Film, getempert bei 478 K(—).

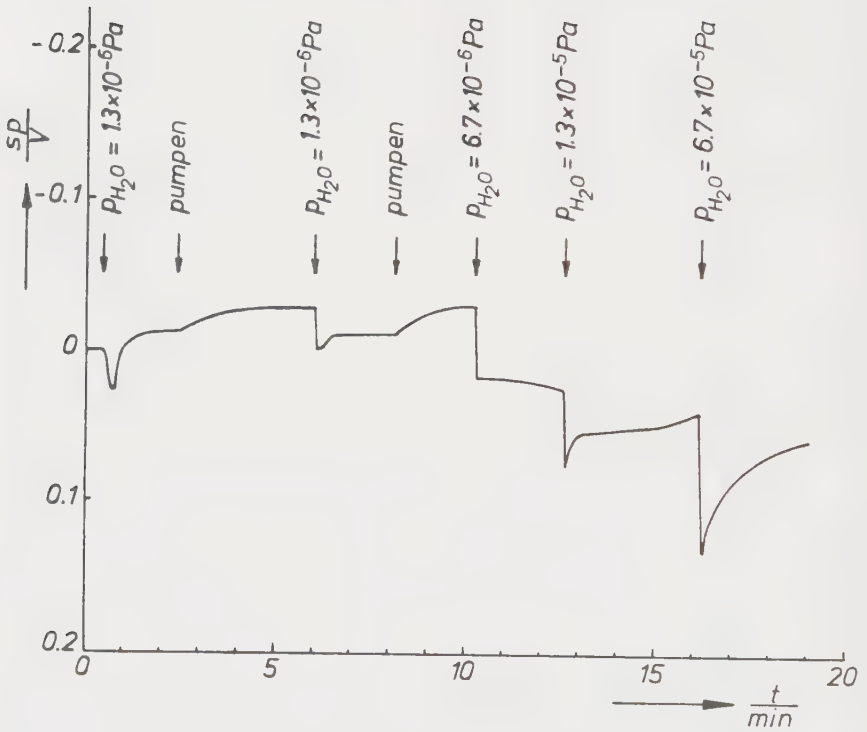


Abb. 21: Änderung des Oberflächenpotentials der $Co(11\bar{2}0)$ Oberfläche durch die Adsorption von H_2O bei 298 K.

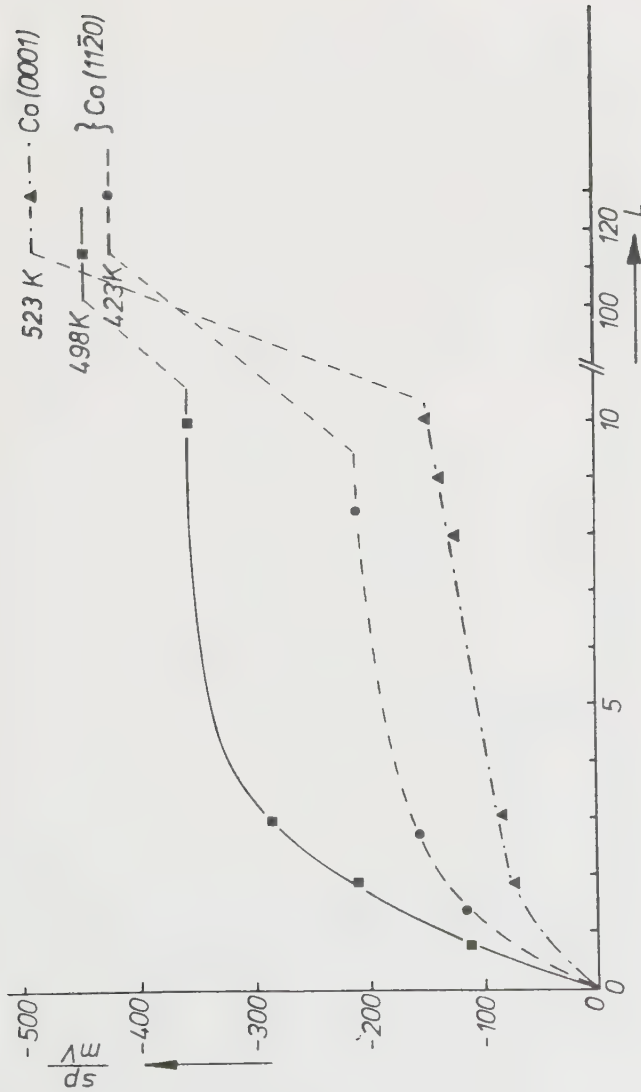


Abb. 22: Sp-Änderung durch die Adsorption von H_2O auf Co(11 $\bar{2}$ 0) und Co(0001) bei höheren Temperaturen.

die Anfangssteigung mit steigender Proben­temperatur zu. Die Steigung beim System Co (0001) / H_2O ist unter diesen Bedingungen kleiner als bei Co (11 $\bar{2}$ 0).

3.1.1.3 Desorptionsuntersuchungen ³²⁾

In Abb. 23 ist die Abnahme des Oberflächenpotentials von mit H_2O vorbelegten Co - Oberflächen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Auf­heizrate bei den Untersuchungen betrug 3 bis 5 K/min. Die Gasphase wurde stetig abgepumpt. Das System Co (11 $\bar{2}$ 0) / H_2O zeigt bei 160 K eine steile Abnahme des Oberflächenpotentials. Bei 245 K beträgt die Abnahme 0,9 V. Nach einem Plateau nimmt bei einer weiteren Temperaturerhöhung das Oberflächenpotential nochmals ab. Dabei wird bei einer Temperatur von 305 K das Oberflächenpotential der sauberen Oberfläche erreicht. Eine weitere Erwärmung auf 390 K läßt das Oberflächenpotential nochmals um 0,3 V sinken.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die aufgerauhte Co (0001)- Fläche. Die Oberflächenpotentialänderung setzt hier bereits bei 155 K ein. Eine Abnahme um 0,9 V wird bei 230 K erreicht. Das Oberflächenpotential bleibt bis zu einer Temperatur von 298 K konstant. Bei höheren Temperaturen wurde die sp-Änderung nicht registriert, da dann bereits mit Tem­peratur­effekten des Substrats gerechnet werden mußte.

Bei Co (0001) beginnt bei 150 K die steile Abnahme des Oberflächenpoten­tials. Es ändert sich in einem Intervall von 10 K um 0,9 V. Bei 250 K wird das Oberflächenpotential des sauberen Kristalls erreicht. Weiteres Erwärmen bringt keine zusätzlichen Veränderungen mehr.

Ein polykristalliner Co-Film zeigt eine Abnahme des Oberflächenpotentials von 0,2 V im Bereich zwischen 100 und 130 K. Dieser Abnahme folgt ein Plateau, dem sich eine kontinuierliche Abnahme des sp-Oberflächenpoten­tials anschließt, bis bei 400 K das Oberflächenpotential um 0,2 V unter dem des sauberen Films liegt. Die Pfeile in Abb. 23 zeigen die Stellen in der Desorptionskurve, an denen massenspektrometrisch die höchste Wasser­desorptionsrate (bei 245 K) und die höchsten Wasserstoffdesorptionsraten (bei 300 K) festgestellt wurden.

Abb. 24 zeigt die Veränderungen der He I - UP - Spektren durch die De­sorption einer bei 100 K mit 16 L H_2O vorbelegten Co (11 $\bar{2}$ 0) - Oberfläche. Die Spektren bei einer Proben­temperatur von 100 und 152 K zeigen die drei von H_2O verursachten Zusatzpeaks bei den Bindungsenergien, wie sie für diese Belegungen nach Tab. 1 zu erwarten sind.

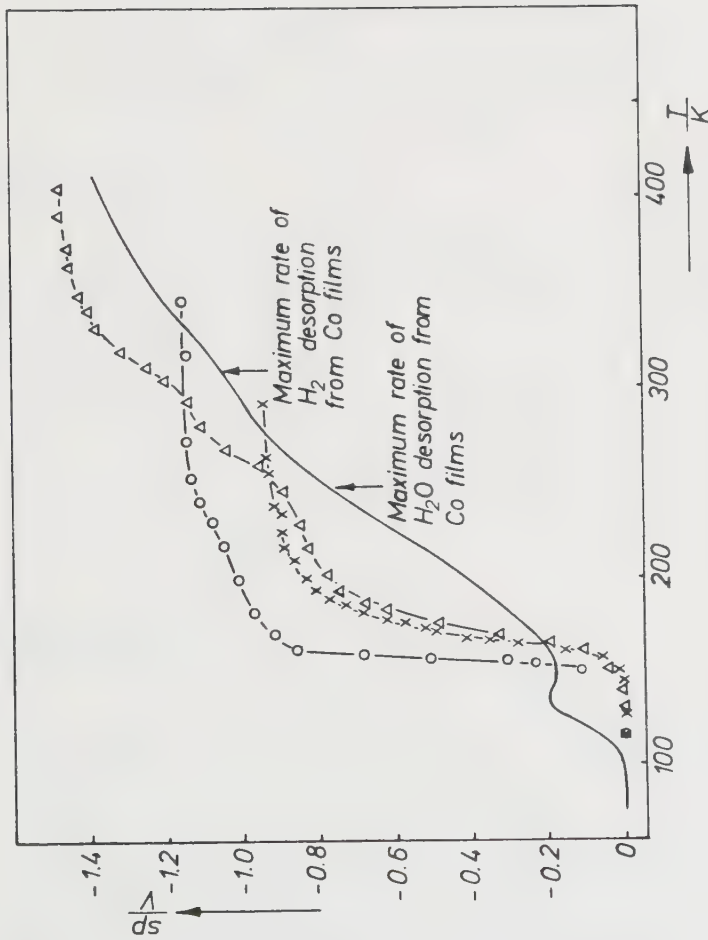


Abb. 23: Änderung des Oberflächenpotentials durch Desorption der verschiedenen mit Wasser vorbelegten Co-Oberflächen: (O) glatte Co(0001) Oberfläche, (Δ) aufgeraute Co(0001) Oberfläche, (Δ) Co(1120) Oberfläche, (X) polykristalliner Co-Film, getempert bei 478 K.

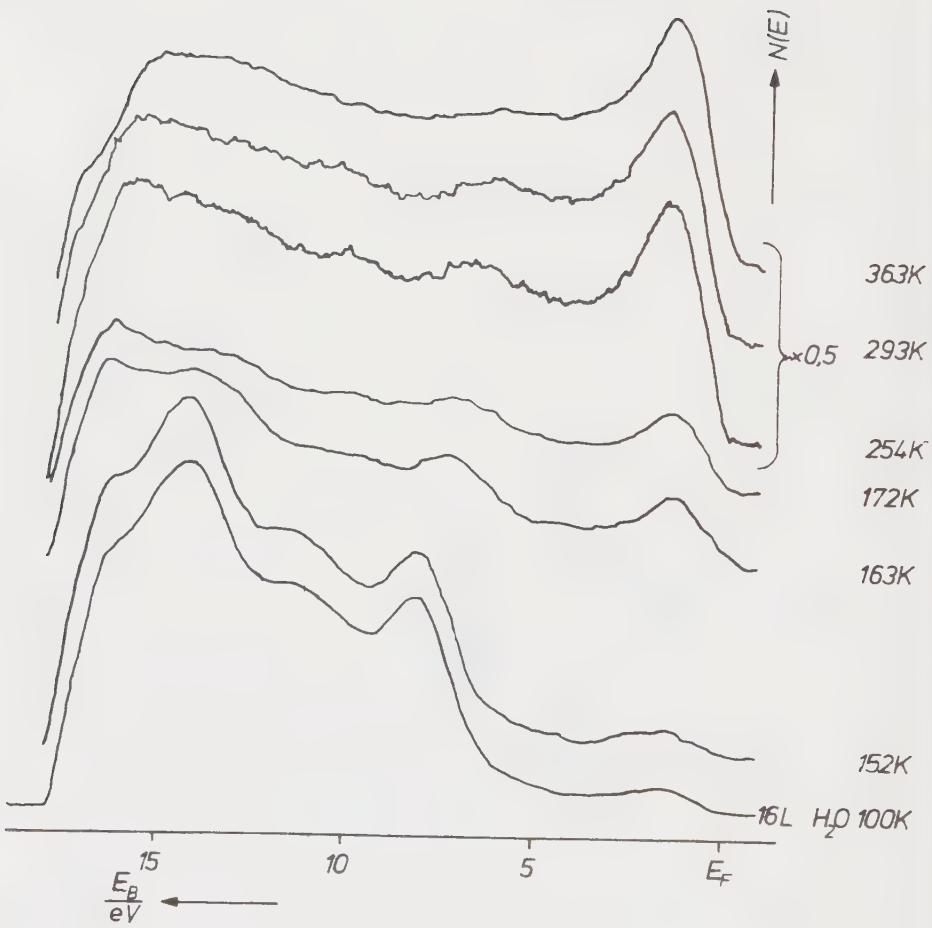


Abb. 24: Effekt der thermischen Desorption auf die HeI-UP-Spektren einer mit H_2O vorbelegten $Co(11\bar{2}0)$ Oberfläche.

Bei einer Proben temperatur von 163 K und 172 K beobachtet man eine starke Abnahme der Zusatzpeaks. Zusätzlich tritt eine Verschiebung der Peaks zu kleineren Bindungsenergien ein, wie sie bei Abnahme der Belegung zu erwarten ist. Noch höhere Proben temperaturen lassen alle Zusatzpeaks bis auf einen bei 6 eV verschwinden.

Ähnliche Ergebnisse ^{32,34)} liegen auch für das System Co (0001) aufgerauht / H₂O vor. Für die glatte Co (0001) - Oberfläche findet man ebenfalls eine Abnahme der Zusatzpeaks. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Co (11 $\bar{2}$ 0) und Co (0001) aufgerauht, erhält man bei der glatten Co (0001)-Oberfläche ab etwa 250 K das Spektrum des sauberen Substrats.

3.1.1.4 LEED - Untersuchungen

Bei tiefen Temperaturen können auf Grund der Adsorption von H₂O auf Co-Oberflächen keine Zusatzreflexe beobachtet werden. Lediglich eine Abnahme der Intensität der Substratreflexe und eine Zunahme der Hintergrundintensität sind festzustellen. Nach H₂O - Zugaben > 6L verschwinden die Substratreflexe völlig. Nach der Desorption des Wassers werden wieder die Substratreflexe sichtbar. Bei Temperaturen über 400 K können auf Grund der Wechselwirkung von H₂O mit der Co (11 $\bar{2}$ 0) - Oberfläche Zusatzreflexe beobachtet werden. Bei niedrigen Gaszugaben bis etwa 10 L H₂O ist eine (4 x 1) Überstruktur beobachtbar. Bei höheren Gaszugaben erhielt man das LEED-Bild aus Abb. 25.

3.1.2 Diskussion

3.1.2.1 Das System Co / H₂O bei 100 K

Bis zu Zugaben von 3L H₂O beobachtet man auf allen Oberflächen bei 100 K drei Zusatzpeaks, deren Bindungsenergien von der Belegung unabhängig sind. Diese drei Zusatzpeaks stammen von den Elektronen der drei Valenzorbitale des H₂O (1b₁, 3a₁ und 1b₂). Die UP-Spektren bei tiefen Temperaturen lassen den Schluß zu, daß H₂O unter diesen Bedingungen molekular auf den Co - Oberflächen adsorbiert wird. Da die relativen Energieunterschiede der Orbitale der adsorbierten Spezies ähnlich denen in der Gasphase ²²⁾ sind ($\Delta E(1b_2 - 3a_1)_{ad} = 3,6 - 3,8$ eV ; $\Delta E(3a_1 - 1b_1)_{ad} = 2,4 - 2,6$ eV ;

$\Delta E(1b_2 - 3a_1)_{gas} = 3,6$ eV ; $\Delta E(3a_1 - 1b_1)_{gas} = 2,1$ eV) ,

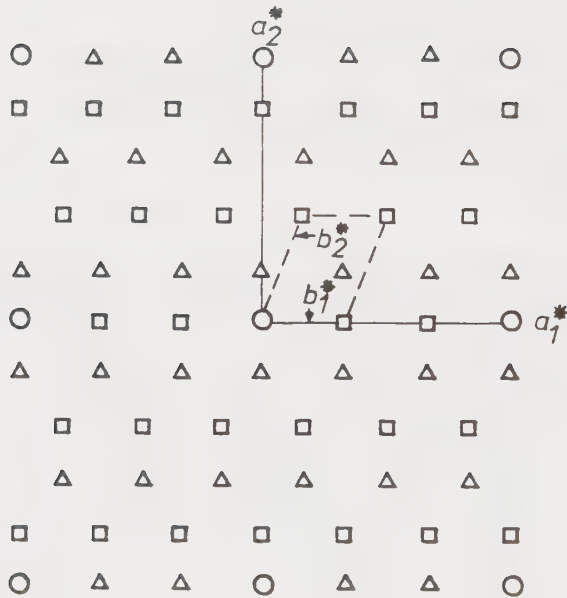


Abb. 25: Schematische Darstellung des LEED-Bildes der $\text{Co}(11\bar{2}0)$ Oberfläche nach Belegung mit H_2O bei 480 K.
Die Kreise entsprechen den Grundgitterreflexen.

sollte die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen schwach sein.

Aus Tab. 1 erkennt man, daß die Bindungsenergien der Valenzorbitale auf den drei Co-Oberflächen unterschiedlich sind. Die Bindungsenergien aus Tab. 1 sind auf das Fermi-niveau bezogen.

Abb. 26 zeigt die UP-Spektren der drei sauberen Co-Oberflächen, die in diesem Institut untersucht wurden. Die drei Spektren unterscheiden sich hauptsächlich in der energetischen Lage der Sekundärelektronenkaskade. Aus den Energiedifferenzen zwischen den Sekundärelektronenkaskaden folgt, daß die Austrittsarbeit der Co (0001)-Oberfläche am größten ist, gefolgt von der aufgerauten Co (0001) - Oberfläche, deren Austrittsarbeit um etwa 0,7 eV niedriger liegt. Die kleinste Austrittsarbeit zeigt Co (11 $\bar{2}$ 0). Geht man davon aus, daß die H₂O - Valenzorbitale auf das Vakuumniveau bezogen sind, so sollten die jeweiligen Orbitale auf Oberflächen mit hoher Austrittsarbeit bei kleinen Bindungsenergien auftreten und umgekehrt. Genau das wird auch beobachtet (Tab. 1). Die beobachtete Verschiebung der Bindungsenergien ist aber kleiner als die Änderung der Austrittsarbeit. Diese Tatsache kann entweder mit unterschiedlichen Anfangsbindungszuständen auf Grund unterschiedlicher Adsorptionsenergien oder mit verschiedenen Relaxationsenergien für den Endzustand auf den drei Oberflächen erklärt werden. Ähnliche Abhängigkeiten der Bindungsenergien der adsorbierten Spezies von der Austrittsarbeit wurden bereits für die Physisorption von Xe auf Übergangsmetalloberflächen berichtet^{38,39}). Diese Effekte wurden ähnlich erklärt.

Die Adsorption von H₂O verursacht auf allen Oberflächen - einschließlich der eines Co-Films - eine Erhöhung des Oberflächenpotentials um 1,2 V. Aus dieser Zunahme kann geschlossen werden, daß H₂O über den Sauerstoff an das Substrat gebunden ist. Ein vergleichbares Verhalten wird in der Literatur von anderen Übergangsmetalloberflächen berichtet³⁵).

Bei höheren Zugaben als 3L wird nur eine kleine zusätzliche Änderung des Oberflächenpotentials gefunden, während die Intensitäten der Valenzorbitale von H₂O beträchtlich wachsen. Gleichzeitig verschwindet die d-Band-Emission fast völlig, was für Multilagenadsorption spricht. Die Bindungsenergiwerte der Valenzorbitale werden zu höheren Werten verschoben. Die Verschiebung des 3a₁ Orbitals ist stärker ausgeprägt als die der anderen (Tab. 1). Eine mögliche Erklärung wäre, daß bis zu Zugaben von 3L H₂O eine Monolage gebildet wird. In diesem Bereich wird dann der Unterschied der Endzustandsrelaxationsenergie zwischen gasförmigem und adsorbiertem H₂O mit der Abschirmung des Lochs, das beim Photoionisationsprozeß entsteht,

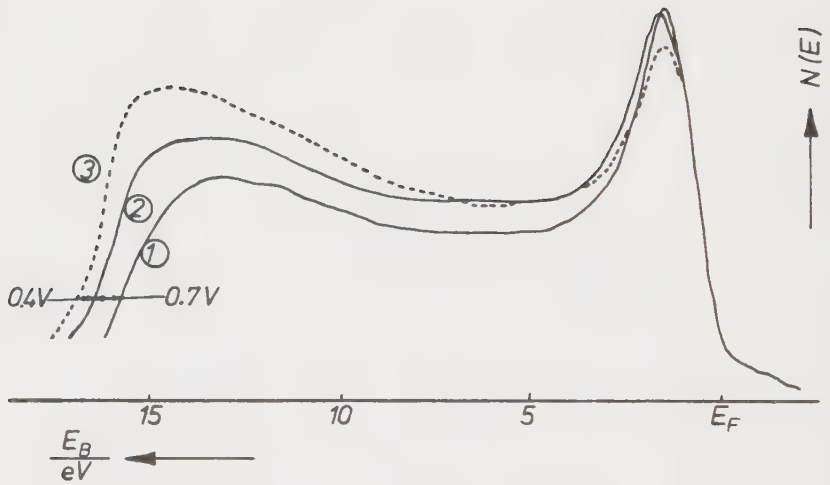
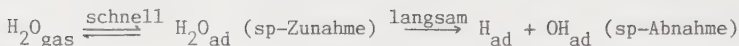


Abb. 26: HeI-UP-Spektren der sauberen Co(0001) Oberfläche (1), der aufgerauhten Co(0001) Oberfläche (2) und der Co(11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche.

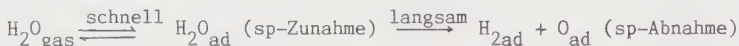
durch die Metallelektronen erklärt. Bei Zugaben $> 3L H_2O$ setzt dann Multilagenadsorption ein, so daß für die Abschirmung hauptsächlich die Elektronen der umgebenden H_2O -Moleküle verantwortlich sind. Dies führt dann zu höheren Bindungsenergien der Valenzorbitale. Die stärkere Verschiebung des $3a_1$ - Orbitals kann vielleicht so verstanden werden, daß dieses Orbital durch den Winkel zwischen den zwei OH-Bindungen beeinflußt wird, der durch die Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Multilagen größer wird. UPS - Untersuchungen der H_2O Adsorption auf Co-Filmen⁴⁰⁾ und anderen Übergangsmetalloberflächen^{41,42)} bei tiefen Temperaturen zeigen ebenfalls die drei Peaks der Valenzorbitale des molekular adsorbierten H_2O . Allerdings wurde keine Bedeckungsabhängigkeit untersucht. Im Gegensatz zu anderen Substraten (w.z.B. Ru (0001)⁴³⁾, Ag (111)⁴⁴⁾ und Pt (111)^{42,45)}) können auf den Co-Oberflächen auf Grund der H_2O Adsorption keine Zusatzreflexe bei LEED-Untersuchungen beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, daß das H_2O bei tiefen Temperaturen ohne weitreichende Ordnung auf den Co-Flächen adsorbiert wird.

3.1.2.2 Das System Co / H_2O bei 298 K.

Bei dieser Temperatur beobachtet man eine starke Abhängigkeit der Meßergebnisse von der untersuchten Oberfläche. Am Co (0001) kann weder mit UPS noch mit sp-Messungen die Adsorption von H_2O nachgewiesen werden. Ein anderes Verhalten zeigen Co (11 $\bar{2}$ 0) und Co (0001) aufgerauht bei Raumtemperatur. Aus Abb. 18 kann geschlossen werden, daß H_2O hauptsächlich dissoziativ adsorbiert wird. Der Peak bei 6 eV ist teilweise dem adsorbierten Sauerstoff zuzuschreiben. Die Peaks bei 6 und 10 eV können auf eine adsorbierte OH-Spezies zurückgeführt werden, die anstelle von drei Emissionspeaks nur zwei zeigen sollte⁴⁶⁾. Ein kleiner Peak bei 13,5 eV (nur im Differenzspektrum sichtbar) zusammen mit einer Schulter bei 7 eV und einem Peak bei 10 eV weisen auf die Anwesenheit von molekular adsorbiertem H_2O hin. Ähnliche Schlüsse können auch aus den sp-Messungen am System Co (11 $\bar{2}$ 0)/ H_2O bei Raumtemperatur gezogen werden. Zunächst beobachtet man in Abb. 21 eine schnelle Zunahme des Oberflächenpotentials, der eine langsame Abnahme folgt. Die sp-Zunahme ist ein Indiz für die molekulare Adsorption von H_2O , während die Abnahme des Oberflächenpotentials auf die Dissoziation von H_2O hinweist. Eine Verminderung des Gasdrucks bewirkt eine weitere Abnahme des Oberflächenpotentials, da molekular adsorbiertes H_2O wieder desorbiert. Aus diesen Fakten kann für die Adsorption von H_2O bei Raumtemperatur folgender Mechanismus angenommen werden:



oder



Ebenfalls molekulare und dissoziative Adsorption von H_2O wird an Mo-Filmen⁴⁷⁾ und der Fe (001)⁴⁸⁾-Oberfläche bei Raumtemperatur gefunden.

3.1.2.3 Das System Co / H_2O bei 350 K

H_2O wird bei 350 K sowohl auf der Co (11 $\bar{2}$ 0) als auch auf der Co (0001)-Oberfläche dissoziativ adsorbiert. Dieser Schluß folgt aus den UP-Spektren, die nach der Adsorption von H_2O nur einen Peak bei 6 eV zeigen. Bei diesem Peak handelt es sich um die Emission aus dem 2p-Orbital des adsorbierten Sauerstoffs.

Das Oberflächenpotential nimmt auf beiden Oberflächen ab und zeigt eine maximale Änderung von etwa 0,45 V nach einer H_2O -Zugabe von 120L. Die Anfangssteigungen der Oberflächenpotentialänderung als Funktion der H_2O -Zugabe in Abb. 22 weisen darauf hin, daß H_2O auf Co (11 $\bar{2}$ 0) schneller als auf Co (0001) zerfällt. Das ist vermutlich auf eine kleinere Aktivierungsenergie für den Zerfall auf der Co (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche zurückzuführen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangssteigungen kann für Co (11 $\bar{2}$ 0) eine Aktivierungsenergie von 15 kJ/mol abgeschätzt werden. Eine Verminderung des Oberflächenpotentials durch die Zersetzung von H_2O wird auch bei polykristallinen Fe³⁵⁾-, Co^{35,49)}- und Ni⁵⁰⁾-Filmen gefunden. Auf der Co (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche bildet sich bei Adsorption oberhalb von 400 K eine geordnete Sauerstoffüberstruktur. Anfangs entsteht eine (4 x 1)-Struktur, die sich zu einer ziemlich komplizierten Struktur, die in Abb. 25 dargestellt ist, entwickelt. Diese Struktur kann mit einer

3	-5/4	Einheitsmasche erklärt werden.
0	5/2	

3.1.2.4 Thermische Desorptionsuntersuchungen

Aus den UP-Spektren kann geschlossen werden, daß die H_2O -Multilagen bereits unter 140 K auf allen drei Einkristalloberflächen völlig desorbieren. Das Desorptionsmaximum für das auf Co (0001) physisorbierte H_2O liegt bei 155 K. Oberhalb dieser Temperatur sind nur noch geringe Mengen des Adsorbats nachweisbar. Bei 250 K liegt wieder die saubere Oberfläche vor, was bedeutet, daß H_2O ausschließlich molekular adsorbiert wird. Aus

der Desorptionskurve in Abb. 23 kann geschlossen werden, daß für H_2O verschiedene Adsorptionsplätze auf der Co (0001)-Oberfläche existieren. Bei Co (0001) aufgerauht und Co (11 $\bar{2}$ 0) setzt die Desorption des physisorbierten H_2O erst bei 160 - 220 K ein, was für eine höhere Adsorptionswärme auf den rauheren Oberflächen spricht. Die UP-Spektren für die Desorption von H_2O auf Co (11 $\bar{2}$ 0) (Abb. 24) zeigen bereits bei 208 K einen Photoelektronenpeak bei etwa 6 eV, der auf eine Sauerstoff- oder Hydroxylspezies hinweist. Dieser Befund bedeutet, daß H_2O bereits während der thermischen Desorption zerfällt. Bei höheren Temperaturen findet man ausschließlich einen Peak bei 6 eV, der auch den gegenüber der sauberen Co (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche um 0,3 V niedrigeren Endwert des Oberflächenpotentials nach der Desorption erklärt. Die Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff führt, wie bereits ausgeführt, zu einer Abnahme des Oberflächenpotentials in dieser Größenordnung.

Die sp-Änderung im Lauf der H_2O Desorption von einem polykristallinen Co-Film weist auf eine noch höhere Adsorptionswärme auf dieser Oberfläche hin, was mit dem bei 250 K beobachtbaren Maximum der H_2O Desorption und dem Auftreten einer maximalen H_2 Desorption bei 305 K übereinstimmt. Der Endwert des Oberflächenpotentials liegt wie bei Co (11 $\bar{2}$ 0) wegen der Anwesenheit von Zerfallsprodukten unter dem Wert der reinen Oberfläche.

3.2 Das System Fe(110)/CO und Fe (110) aufgerauht /CO

3.2.1 Meßergebnisse

3.2.1.1 UPS-Untersuchungen

Zunächst wurden zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der überarbeiteten LEED-Optik als Elektronenanalysator UPS-Untersuchungen an einem relativ gut untersuchten System, dem System Fe(110) durchgeführt.

In Abb. 27a ist der Einfluß der CO Adsorption bei 100 K auf das UP-Spektrum der Fe (110) - Oberfläche dargestellt. Man beobachtet, daß zwei zusätzliche Peaks bei 7,2 und 10,5 eV auf Grund der Adsorption von CO aufwachsen. Die leichte Verschiebung des Peaks bei 7,2 eV in Abb. 27a ist vermutlich auf den Untergrundverlauf zurückzuführen. Diese Verschiebung ist nämlich bei den Differenzspektren in Abb. 27b nicht mehr so deutlich beobachtbar, da durch die Differenzbildung der Untergrundanteil eliminiert wird. Andererseits wurde von H. Papp ein vergleichbarer Effekt für das System Co (10 $\bar{1}$ 0)/CO bei 100 K beobachtet ¹⁾. Neben der Zunahme dieser beiden Peaks tritt eine Erniedrigung der d-Band-Emission ein. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade um 0,8 V in Richtung kleinerer Bindungsenergien. Nach CO Zugaben, die 1,5L überschreiten, können keine weiteren Veränderungen der UP-Spektren beobachtet werden.

Zusätzlich zur glatten Kristalloberfläche wurde eine durch Argonionenbeschuß aufgerauhte Fe (110) - Oberfläche untersucht. Dazu wurde die saubere Kristalloberfläche 45 min bei Raumtemperatur mit Ar - Ionen beschossen. Die Beschleunigungsspannung betrug 300 V. Der Strom zwischen Probe und Masse lag bei 2,5 μ A. Die Untersuchungen an diesem System wurden zu Vergleichszwecken für die CO₂- Adsorption an Fe - Oberflächen benötigt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Untersuchungen erfolgt an späterer Stelle. Abb. 28 zeigt die UP-Spektren auf Grund der CO Adsorption auf einer aufgerauhten Fe(110)- Fläche bei 100K. Es entstehen wiederum zwei Zusatzpeaks, die allerdings bei höheren Bindungsenergien, nämlich 7,5 und 11 eV liegen. Neben einer Verminderung der d-Band-Emission verschiebt sich die Emission der Sekundärelektronenkaskade um etwa 1,1 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Nach CO Zugaben größer als 1,5L sind auch bei diesem System keine weiteren Veränderungen bei den UP-Spektren beobachtbar.

Bei 300 K führt die CO Adsorption auf der glatten Fe(110)- Fläche wieder zu zwei Zusatzpeaks bei 7,2 und 10,5 eV. Wie aus Abb. 29 hervorgeht, findet auch hier eine Verminderung der d-Band-Emission statt. Gleichzeitig verschiebt sich die Sekundärelektronenkaskade um 0,5 eV zu kleinerer Bindungsenergie. Zusätzlich kann aus Abb. 29 entnommen werden, daß die

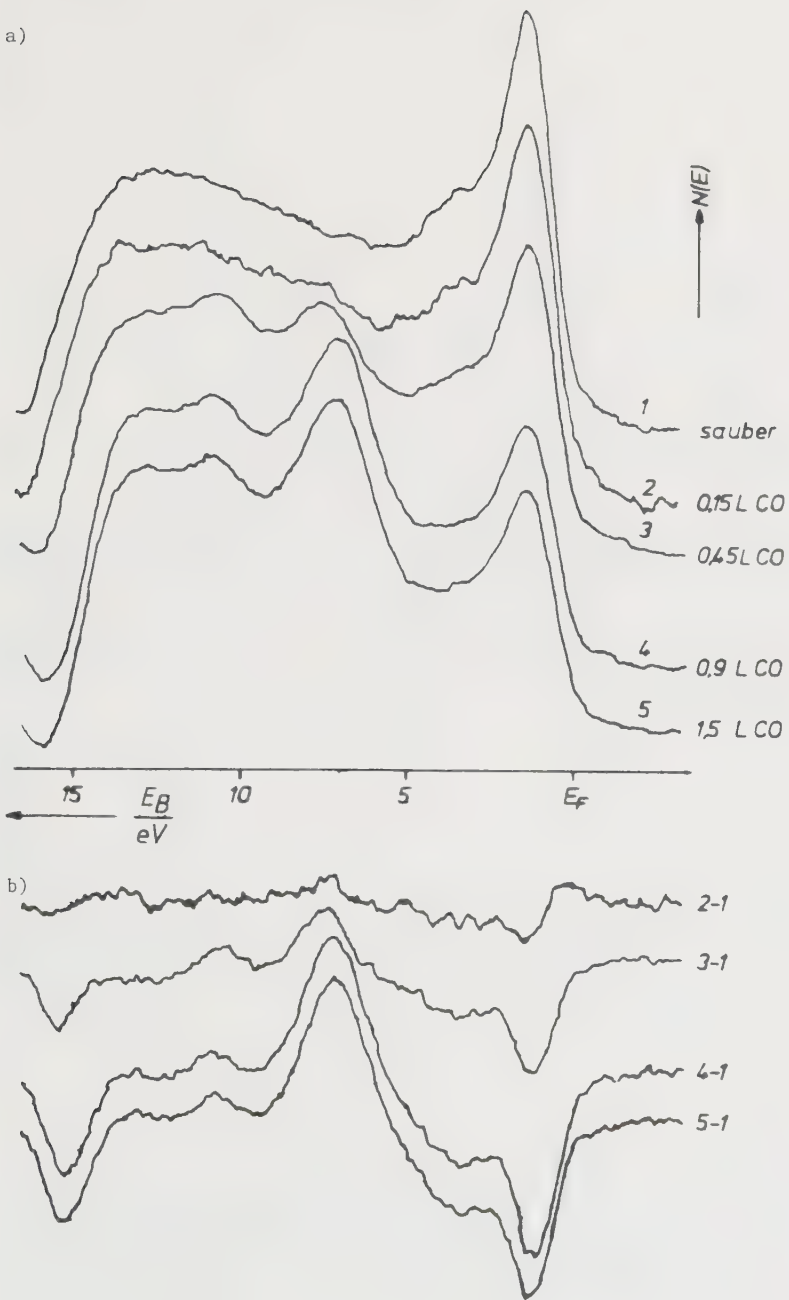


Abb. 27: a) HeI-UP-Spektren von Fe(110)/CO bei 100 K
b) HeI-UP-Differenzspektren.

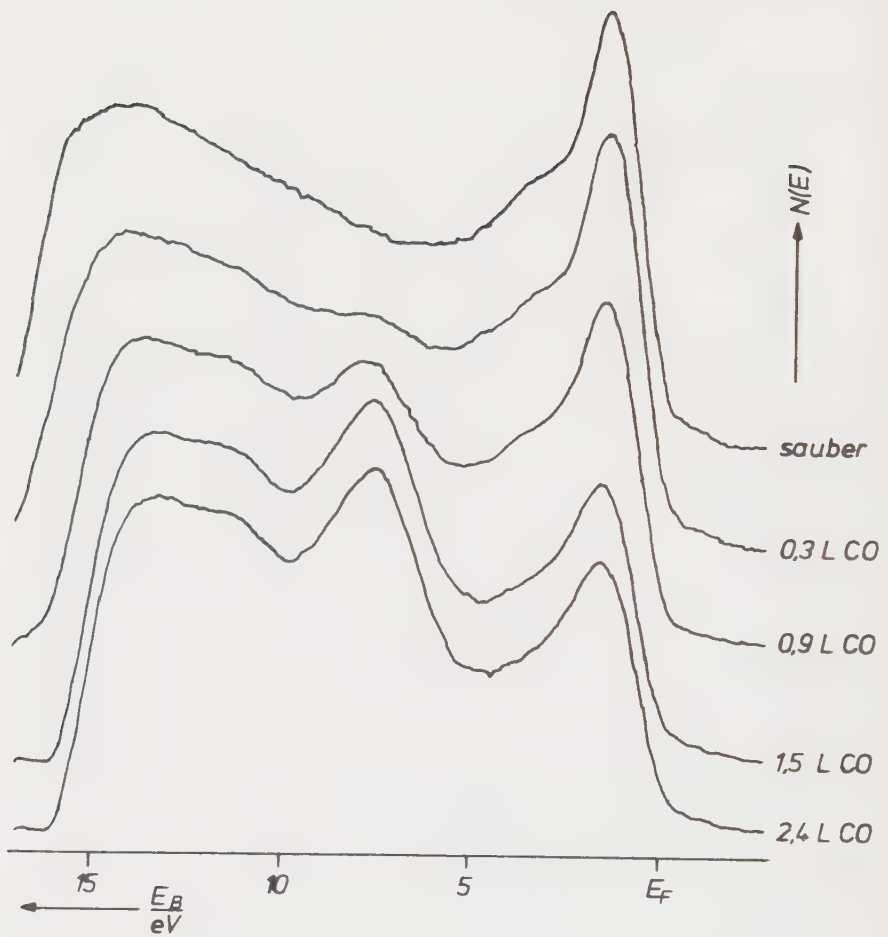


Abb. 28: HeI-UP-Spektren von CO auf der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche bei 100 K.

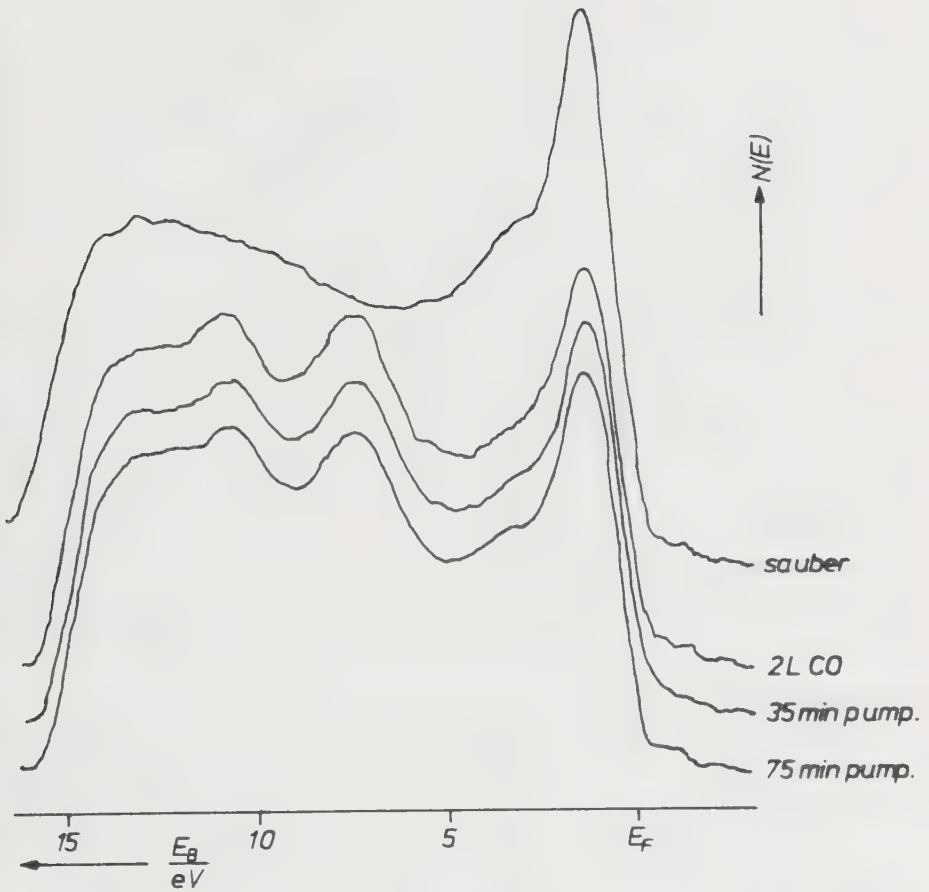


Abb. 29: HeI-UP-Spektren von CO auf Fe(110) bei 300 K nach verschiedenen Zeiten.

UP-Spektren auch über einen Zeitraum von 75 min unverändert bleiben. Der gleiche Versuch mit der aufgerauhten Fe - Oberfläche führt zu einem anderen Ergebnis. Die UP-Differenzspektren (Abb. 30), die wegen der größeren Übersichtlichkeit gewählt wurden, zeigen nur einen Zusatzpeak. Dieser Zusatzpeak liegt bei kleinen CO Zugaben bei 5,5 eV und wird durch weitere CO Zugaben zu einer Bindungsenergie von 6,5 eV verschoben. Bei 338 K führt die Adsorption von CO zu den UP-Spektren aus Abb. 31. In Abb. 32 sind die entsprechenden Differenzspektren dargestellt. Stellt man über der Probe einen CO Druck von $5,0 \cdot 10^{-7}$ Torr ($6,7 \cdot 10^{-5}$ Pa) während der gesamten Messung ein, erhält man zwei Peaks, wobei einer bei 7,2 eV, der andere bei 10,5 eV liegt. Die Peaks sind im Vergleich zur Adsorption bei 100 K oder 300 K erheblich kleiner. Zusätzlich zeigt der Peak bei 7,2 eV auf seiner niederenergetischen Seite eine Verbreiterung der Flanke. Die Sekundärelektronenkaskade verschiebt sich gegenüber der sauberen Probe um 0,3 eV zu kleineren Bindungsenergien. Durch Abpumpen nimmt die Intensität der Zusatzpeaks ab. Gleichzeitig verschiebt sich der Peak von 7,2 eV zu einem Wert von 6,5 eV. Die Lage des Peaks bei 10,5 eV bleibt unverändert. Die Sekundärelektronenkaskade verschiebt sich wieder um 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie. Stellt man während der Messung wieder einen Permanentdruck von $6,7 \cdot 10^{-5}$ Pa über der Probe ein, erhält man die gleichen Ergebnisse wie vorher beschrieben. Nach 30 min Abpumpen findet man nur noch einen einzelnen breiten Peak bei 5,6 eV.

Bei Adsorptionstemperaturen von 373 K bzw. 474 K erhält man die Differenzspektren aus Abb. 33 und 34. Bei beiden Temperaturen findet man nur einen Peak bei 5,5 eV. Dieser Peak bei 5,5 eV unterscheidet sich in beiden Fällen nur durch seine Form. Bei 373 K sind die Peaks unsymmetrisch. Zur Verdeutlichung wurde in Abb. 33 im letzten Spektrum der hypothetische symmetrische Peakverlauf gestrichelt eingezeichnet. Dagegen ist in Abb. 34 der Zusatzpeak bei 5,5 eV nahezu symmetrisch.

3.2.1.2 Φ_p -Änderungsmessungen

Die Messungen der Änderung des Oberflächenpotentials am System Fe (110)/CO wurden bereits im Detail von H. Ruhmann im Rahmen seiner Doktorarbeit untersucht³⁰⁾. Zur Überprüfung des vorhandenen Schwingkondensators wurde eine Messung bei 100 K und eine bei 300 K durchgeführt. Bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K ergab sich nach einer CO Zugabe von 1,5L ein Sättigungswert für die Oberflächenpotentialerniedrigung von 1000 mV. Bei Raumtemperatur wird nach einer CO Zugabe von 0,9L ein Sättigungswert der

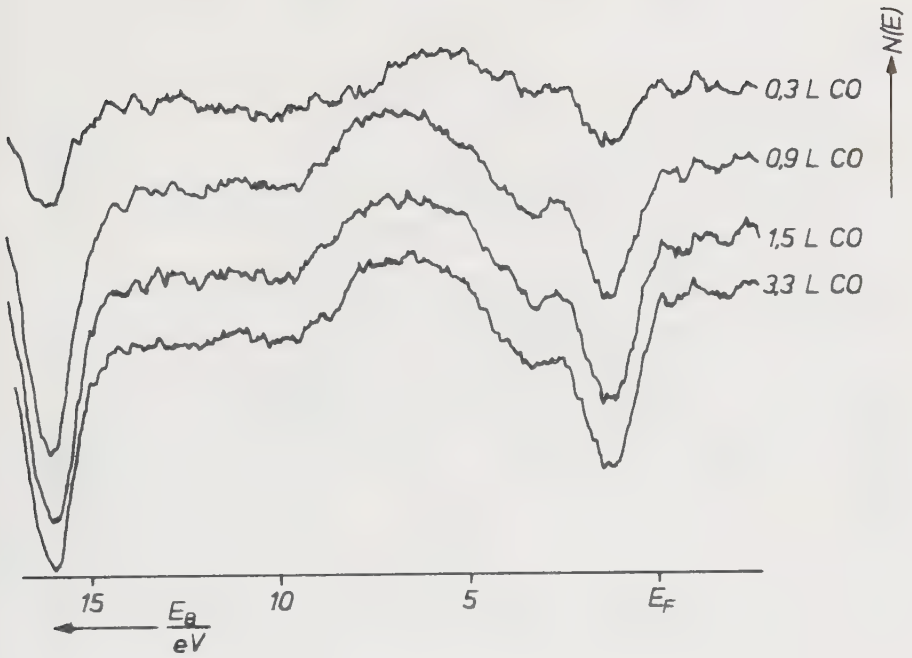


Abb. 30: HeI-Photoelektronendifferenzspektren zwischen unterschiedlich mit CO belegten und der sauberen aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche.

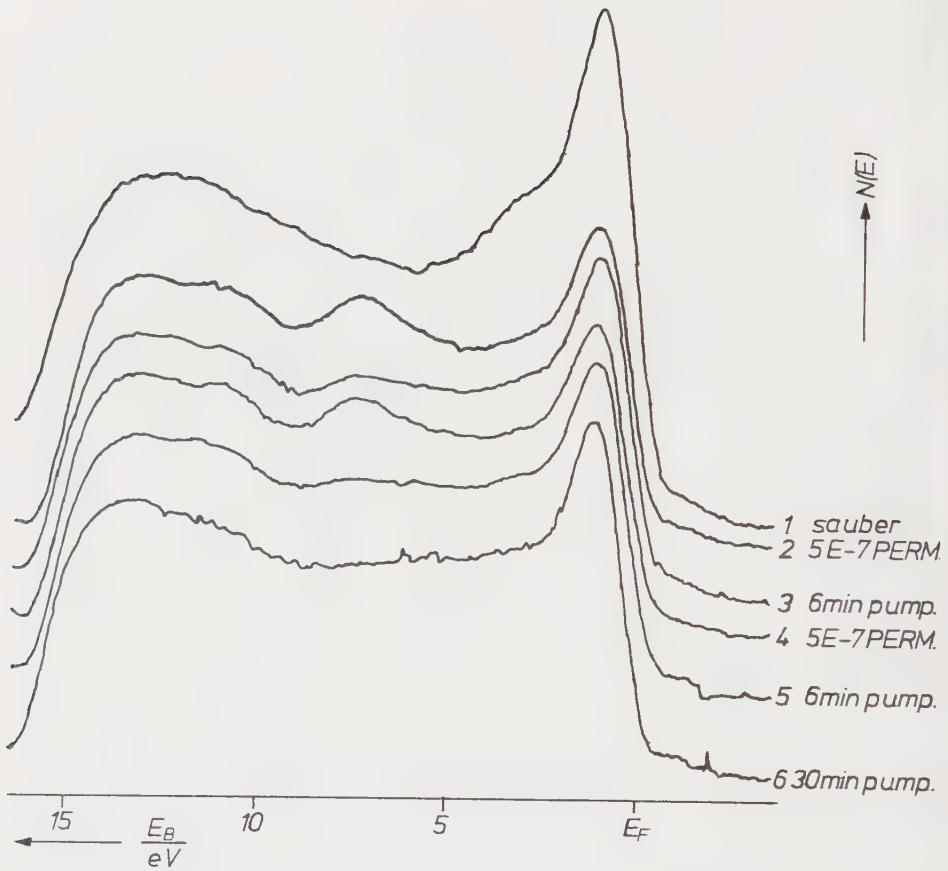


Abb. 31: HeI-UP-Spektren von CO auf der Fe(110)-Oberfläche bei 338 K.

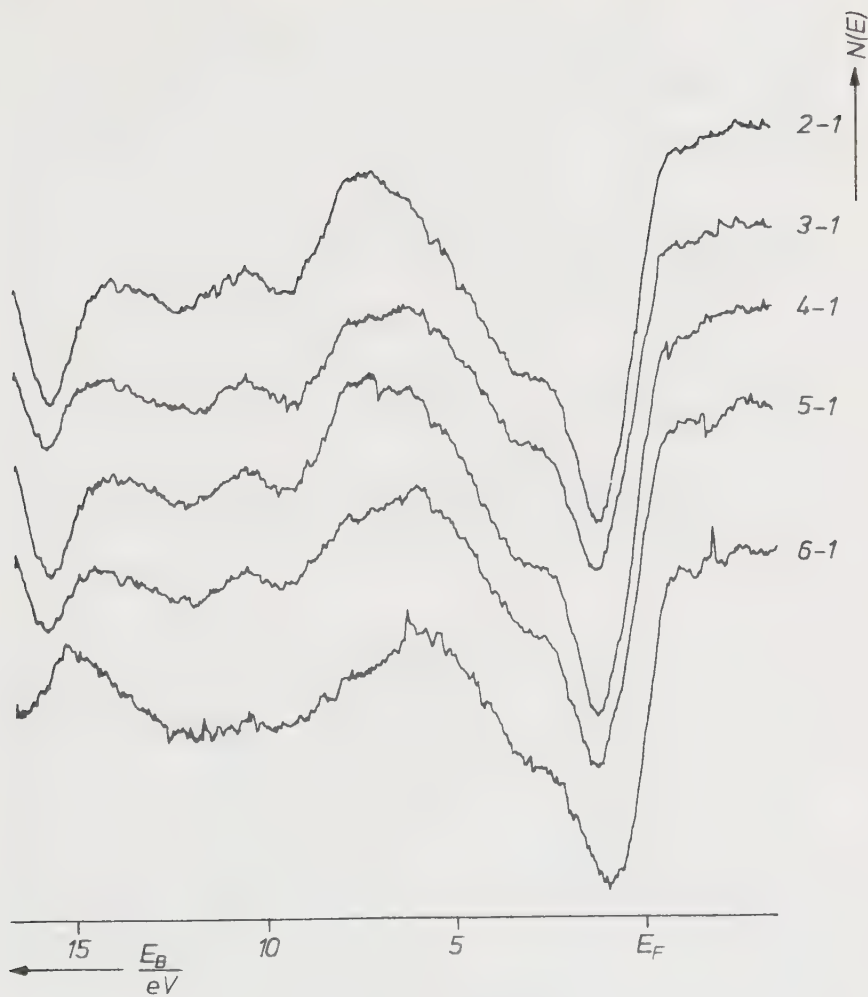


Abb. 32: HeI-Photoelektronendifferenzspektren zu Abb. 31.

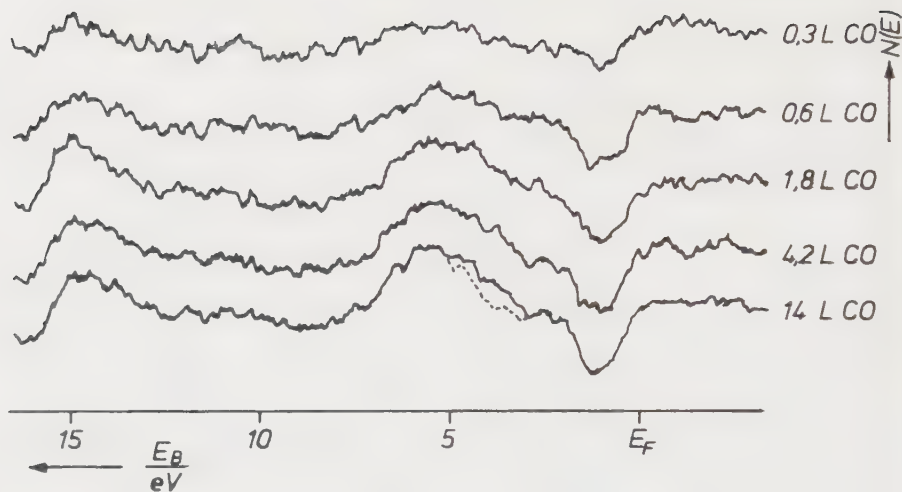


Abb. 33: HeI-Photoelektronendifferenzspektren aus der sauberen und der mit CO belegten Fe(110)-Oberfläche nach mehreren Zugaben bei 373K

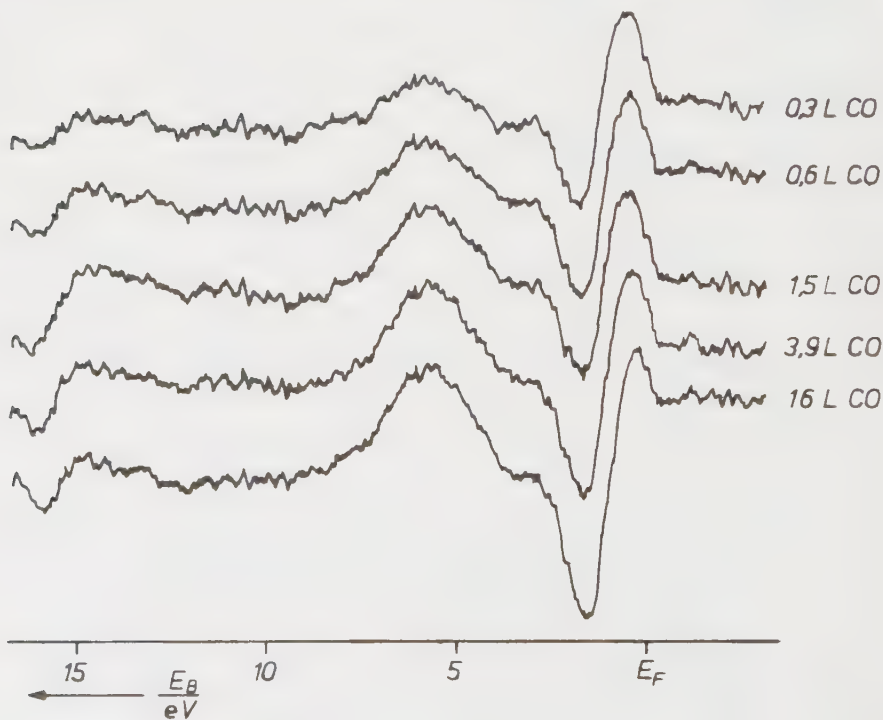


Abb. 34: HeI-Photoelektronendifferenzspektren aus der sauberen und der mit CO belegten Fe(110)-Oberfläche bei 474 K.

Oberflächenpotentialverminderung von 810 mV beobachtet. Durch weitere Gaszugaben von $6,7 \cdot 10^{-7}$ Pa kann während der Zugabe eine weitere Erniedrigung des Oberflächenpotentials von etwa 50 mV beobachtet werden. Nach ca. 5 min Abpumpen der Gasphase wird der vorhergehende Wert des Oberflächenpotentials wieder erreicht.

Zur näheren Charakterisierung der, nach Kap. 3.2.1 präparierten, aufgerauhten Fe (110) - Fläche wurde das Temperungsverhalten dieser Fläche untersucht. Durch das Tempern erniedrigt sich das Oberflächenpotential um 580 mV. Die Temperung des bei 300 K gesputterten Kristalls wirkt sich auf das Oberflächenpotential ab einer Probertemperatur von 343 K aus. Ab 550 K kann keine weitere Oberflächenpotentialänderung mehr festgestellt werden. Die CO Adsorption bei 300 K und einem konstanten CO Druck von $6,7 \cdot 10^{-7}$ Pa führt auf dieser Fläche zu einer sp-Erniedrigung von 830 mV. Dieser Wert wird nach einer Zugabe von 1,5L CO erreicht. Anschließendes Abpumpen führt nach 4 min zu einer sp-Erhöhung von 60 mV. Durch weitere Gaszugaben ist, wie im Fall der glatten Oberfläche, eine reversible sp-Erniedrigung auf den ursprünglichen Wert von 830 mV möglich.

3.2.1.3 EELS - Untersuchungen

In Abb. 35 sind die Elektronenenergieverlustspektren der Fe (110)-Oberfläche nach verschiedenen CO Zugaben bei 100 K wiedergegeben. Man beobachtet bei einer Primärenergie von 101,3 eV, daß zwei CO induzierte Verlustmaxima bei 6,5 und 14 eV auftreten, wobei der Verlustpeak bei 6,5 eV erheblich intensiver ist als der Peak bei 14 eV. Gleichzeitig nimmt die Intensität des elastischen Peaks mit zunehmender CO Belegung zu und erreicht nach einer Zugabe von 1,5L die 2,5-fache Größe des Primärpeaks der sauberen Oberfläche. Bei größeren Zugaben als 1,5L finden keine weiteren Veränderungen der EEL-Spektren mehr statt.

Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der EEL - Spektren von der Primärenergie untersucht. Dazu wurden jeweils das EEL-Spektrum der sauberen und das der mit 1,6L CO vorbelegten Fe (110) - Oberfläche registriert. Wie aus Abb. 36 hervorgeht, ist die Lage beider Verlustpeaks von der Primärenergie abhängig.

Die Position des Verlustpeaks, der bei einer Primärenergie von 95 eV bei 6,5 eV liegt, verschiebt sich bei einer Verringerung der Anregungsenergie auf 35,5 eV um 0,5 eV zu niedrigerer Verlustenergie. Bei Primärenergien, die im Zwischenbereich liegen, ist die Verschiebung weniger stark ausgeprägt, wie das Beispiel bei 55,5 eV Primärenergie zeigt. Bei Spektren, die bei einer Primärenergie von 75,5 eV aufgenommen wurden, beträgt die

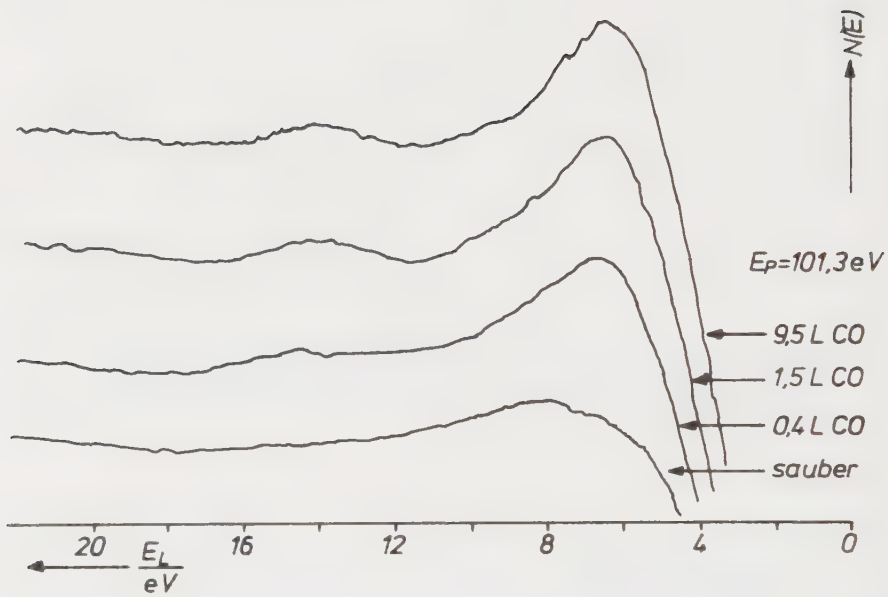


Abb. 35: Belegungsabhängigkeit der EEL-Spektren bei 100 K und einer Primärenergie von 101,3 eV.

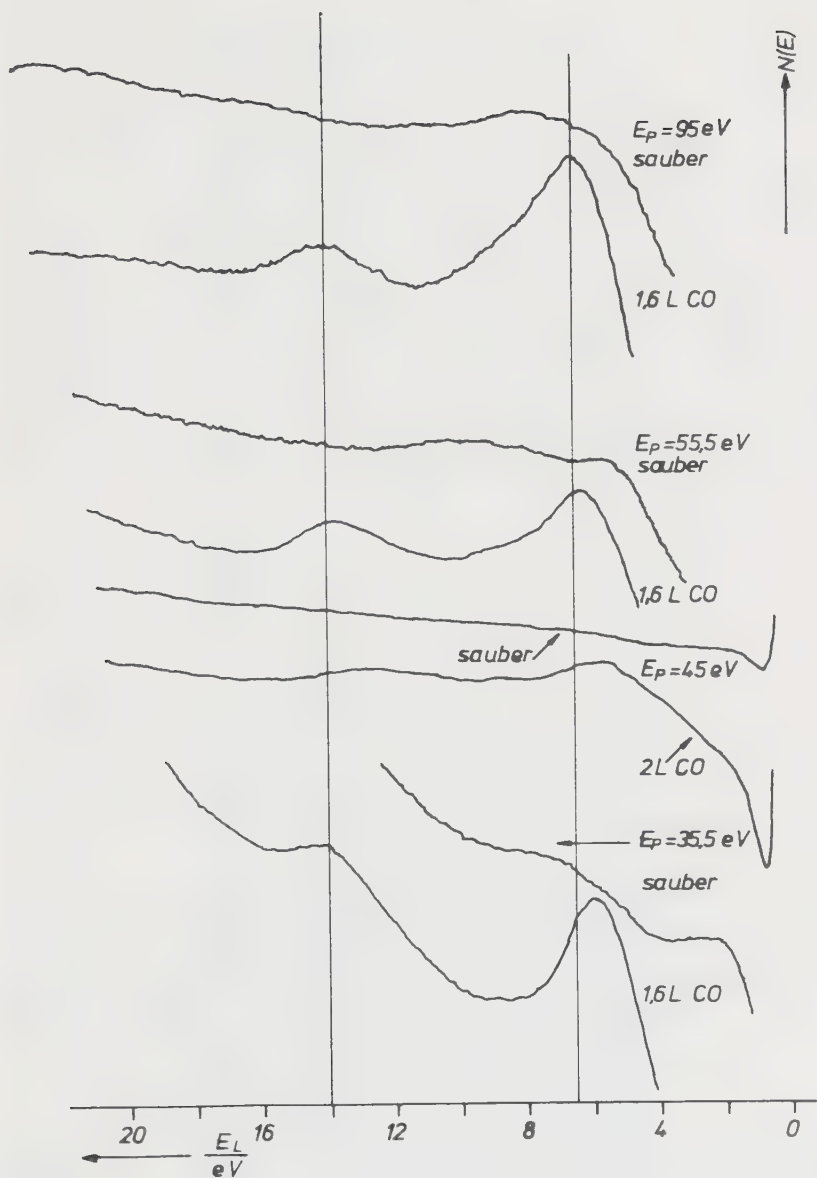


Abb. 36: Einfluß der Primärenergie auf EEL-Spektren des Systems Fe(110)/CO.

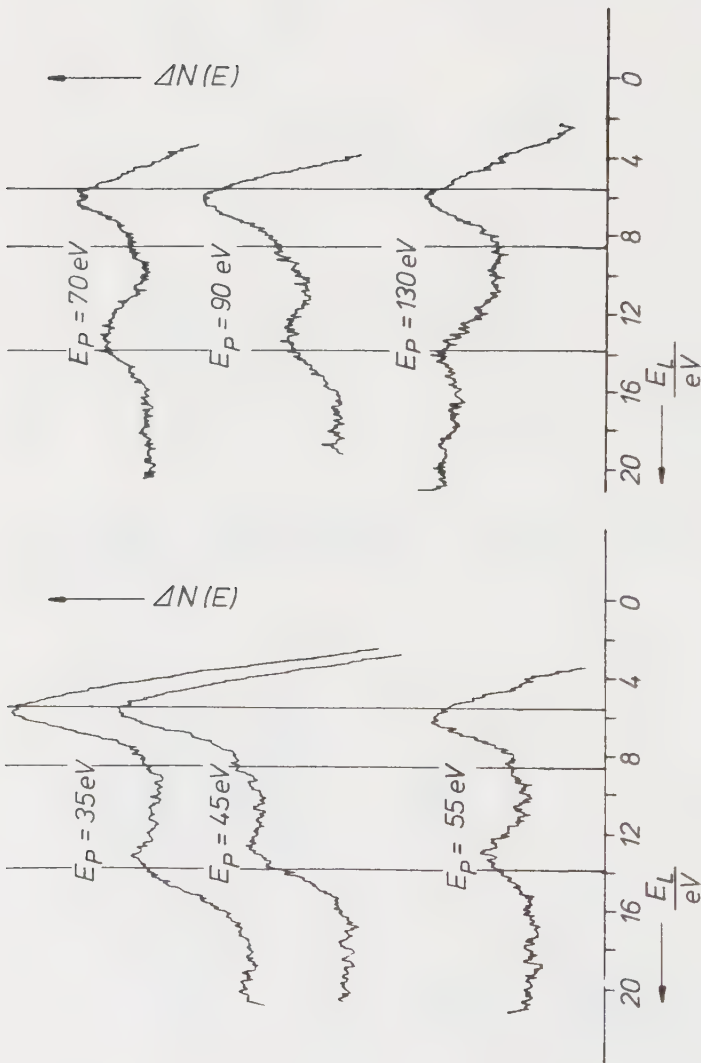


Abb. 37: EEL-Differenzspektren bei unterschiedlichen Primärenergien.

Verlustenergie bereits 6,4 eV. Dieser Peak ist auf Grund einer Schulter bei 8,5 eV unsymmetrisch. Spektren bei Primärenergien ≤ 56 eV zeigen zusätzlich eine deutliche Schulter bei etwa 2 eV. Der Peak, der im Verlustspektrum mit einer Primärenergie von 95 eV bei 14 eV registriert wird, zeigt eine andere Abhängigkeit von der Anregungsenergie: bei Primärenergien von 35,5 eV und $\geq 95,5$ eV liegt er bei einer Verlustenergie von 14 eV, im Zwischenbereich befindet er sich dagegen bei 13,5 eV.

Differenzspektren, wie sie in Abb. 37 dargestellt sind, zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Primärenergie.

Es zeigt sich, daß die Lage der Verlustpeaks, wie sie oben beschrieben wurde, durch die Differenzbildung kaum beeinflusst wird.

Die Adsorption von CO bei 394 K führt bei einer Primärenergie von 101,3 eV zu keinen zusätzlichen Verlustpeaks. Lediglich die Emission des elastischen Peaks vergrößert sich nach etwa 3L CO um einen Faktor von 1,4.

3.2.1.4 LEED - Untersuchungen

Am System Fe (110)/CO wurden in dieser Arbeit LEED-Untersuchungen bei 100 K, 181 - 192 K, 300 K, 337 K, 388 - 396 K und 450 K durchgeführt.

Das schematische Beugungsbild der sauberen Fe (110) - Oberfläche bei 100 eV Primärenergie ist in Abb. 38 dargestellt.

Auf Grund der CO Adsorption bei 100 K erhält man nach einer Zugabe von 0,25L das LEED-Bild aus Abb. 39a. Die Zusatzreflexe können mit dem folgenden Koordinatensystem:

$$\begin{vmatrix} b^* & 1 \\ b^* & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^* & 1 \\ a^* & 2 \end{vmatrix} \quad \text{beschrieben werden.}$$

Eine weitere CO Zugabe von 0,25L CO führt zu einer Abschwächung der Reflexintensität in Positionen mit $\pm b^*_2$ und einer Zunahme der Intensität von Reflexen in Positionen mit den Koordinaten $\pm b^*_1$ und $\pm 2b^*_2$. Weitere CO Zugaben führen zu einer neuen Überstruktur mit den Koordinaten

$$\begin{vmatrix} b^* & 1 \\ b^* & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^* & 1 \\ a^* & 2 \end{vmatrix}, \quad \text{wie sie in Abb. 39b dargestellt ist.}$$

Nach einer CO Zugabe von 0,45L beobachtet man bei 300 K und einer Primärenergie von 89,5 eV eine schwach ausgeprägte Überstruktur, die durch die Koordinaten

$$\begin{vmatrix} b^* & 1 \\ b^* & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^* & 1 \\ a^* & 2 \end{vmatrix} \quad \text{beschrieben wird.}$$

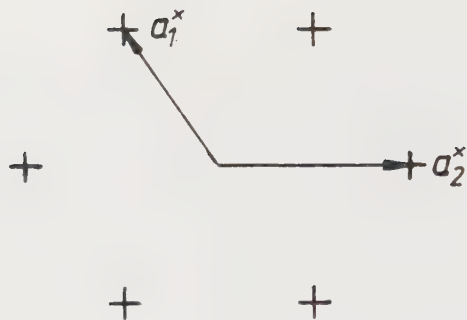
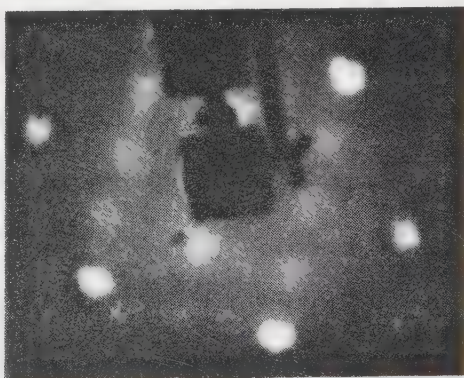
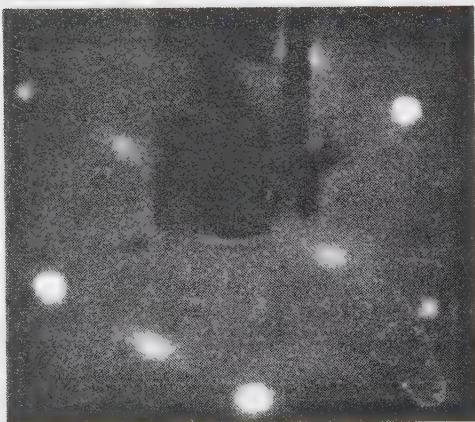


Abb. 38: Schematisches Beugungsbild der sauberen Fe(110)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 100 eV.



a)



b)

Abb 39: LEED-Untersuchungen am System Fe(110)/CO bei 100 K:
a) nach 0,25 L, $E_p=91$ eV b) nach 0,6 L CO, $E_p=102$ eV.

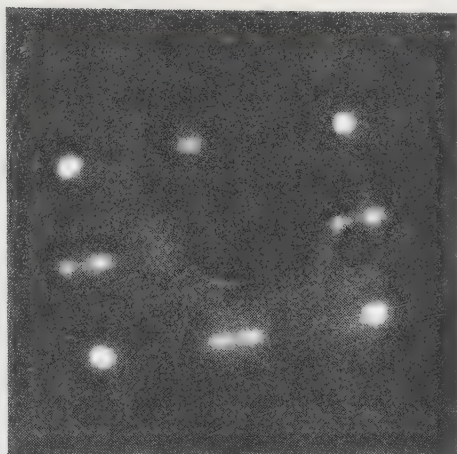
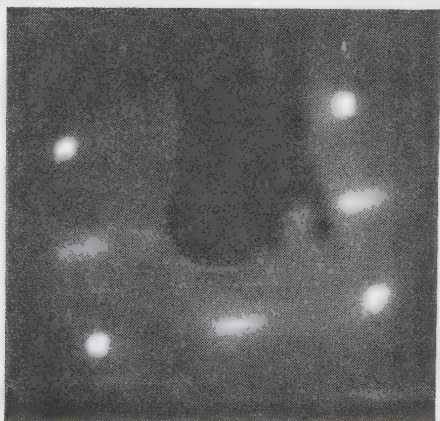


Abb. 40: Struktur bei Sättigungsbelegung von CO auf Fe(110) bei 300 K und 120 eV Primärenergie.



a)

Abb. 41: LEED-Untersuchungen bei 180 - 190 K:
a) nach 1 L CO und 119 eV Primärenergie

Nach $\geq 0,75\text{L CO}$ sieht man unter diesen Bedingungen ausschließlich das Beugungsbild aus Abb. 40.

Zusätzlich war es möglich, die bei 300 K präparierte Struktur auf 100 K abzukühlen, ohne daß irgendwelche Änderungen im Beugungsbild zu beobachten waren. Nach einer zusätzlichen CO Zugabe von 0,3L ging die Struktur aus Abb. 40 in die Struktur aus Abb. 39b über.

Die CO Adsorption im Temperaturbereich von 180 - 190 K liefert bis zu Zugaben von 1L die gleiche Struktur wie sie bereits bei 300 K in Abb. 40 beobachtet wird. Wie aus Abb. 41a hervorgeht, ist unter diesen Bedingungen die Aufspaltung weniger deutlich ausgeprägt als in Abb. 40. Ab 1,6L CO beobachtet man abhängig von der Primärenergie völlig neue Strukturen, die in Abb. 41 dargestellt sind. Die Bilder 41b und 41c wurden nach einer Vorbelegung von 1,6L CO aufgenommen. Diese Strukturen verschwinden nach 20 sec Elektronenstrahleinwirkung irreversibel.

Bei 340 K Adsorptionstemperatur werden ausschließlich sehr breite und unscharfe Reflexe, deren Schwerpunkte mit dem Koordinatensystem

$$\begin{vmatrix} * \\ b & 1 \\ * \\ b & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} * \\ a & 1 \\ * \\ a & 2 \end{vmatrix} \quad \text{erklärt werden, beobachtet.}$$

Im Temperaturbereich von 388 - 396 K werden ab 0,3L CO unscharfe Reflexe beobachtet, die mit Hilfe des folgenden Koordinatensystems:

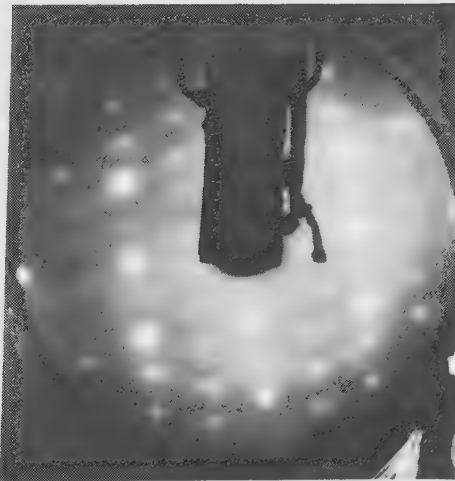
$$\begin{vmatrix} * \\ b & 1 \\ * \\ b & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} * \\ a & 1 \\ * \\ a & 2 \end{vmatrix} \quad \text{beschrieben werden.}$$

Durch weitere CO Zugaben nimmt die Schärfe der Zusatzreflexe zu. Die Beugungsbilder aus Abb. 42 wurden nach 0,75L CO aufgenommen. Wie Abb. 42 zeigt, treten in Beugungsbildern bei 396 K zusätzlich Streifen auf. In Abb. 43 ist schematisch die aufgelöste LEED-Struktur bei dieser Temperatur dargestellt. Es wurden dazu die Beugungsbilder bei verschiedenen Primärenergien maßstabsgetreu überlagert.

Bei 450 K erhält man eine Überstruktur, deren Beugungsbild bei verschiedenen Primärenergien in Abb. 44 dargestellt ist. Da die Beugungsreflexe bei



b)



c)

Abb. 41: LEED-Untersuchungen bei 180 - 190 K:

b) nach 1,6 L CO und 115 eV Primärenergie

c) nach 1,6 L CO und 128 eV Primärenergie.

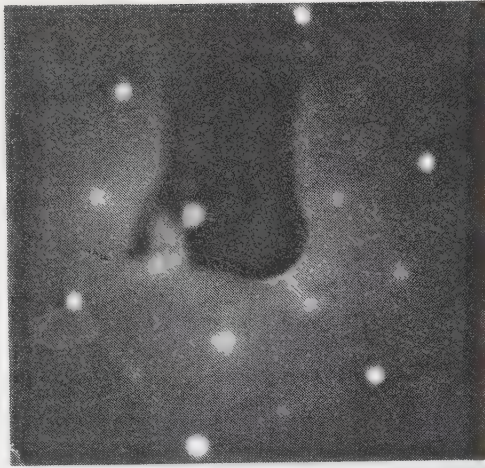
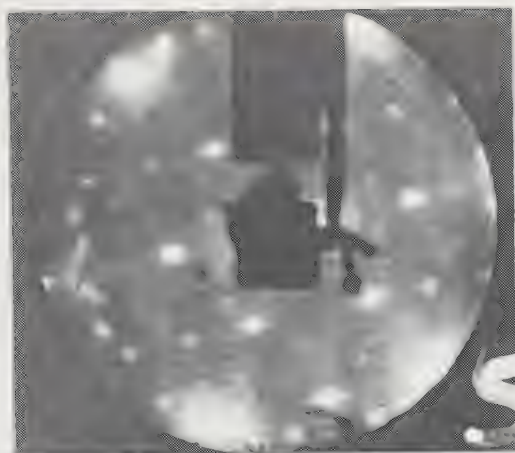


Abb. 42: Beugungsbild nach einer Zugabe von 0,75 L CO bei 396 K und 90,5 eV Primärenergie.



Abb. 43: Schematische Darstellung der Struktur bei 396 K.



a)



b)



c)

Abb. 44: Zerfallsstrukturen nach 1,5 L CO bei 450 K=
a) $E_p=60$ eV b) $E_p=82$ eV c) $E_p=92$ eV.

450 K sehr unscharf und undeutlich sind, wurde vor der Aufnahme die Probe auf 100 K abgekühlt. Vor allem der Bereich um den 0,0 - Reflex ist mit großen Unsicherheiten behaftet.

3.2.2 Diskussion der Meßergebnisse

3.2.2.1 Das System Fe(110)/CO und Fe(110) aufgerauht/CO bei 100 K

Die beiden Zusatzpeaks bei 7,2 und 10,5 eV im Fall der glatten Oberfläche und bei 7,5 und 11 eV im Fall der aufgerauhten Fläche sprechen für die molekulare Adsorption von CO unter diesen Bedingungen. Die gefundenen Bindungsenergien stimmen sehr gut mit den Ergebnissen anderer Autoren überein,^{51 - 53)} die das gleiche System unter ähnlichen Bedingungen untersucht haben. Aus winkelaufgelösten Messungen mit unterschiedlicher Photonenenergie^{53,54)} am System Fe (110)/CO bei 200 K schließen die Autoren, daß der Peak bei 10,5 eV Bindungsenergie auf die Emission aus dem 4σ - Orbital des CO zurückzuführen ist, das dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff des freien CO entspricht. Die Lage des Peaks, dessen Bindungsenergie in dieser Arbeit 7,2 eV beträgt und durch die Emission aus dem 1π und 5σ Orbital erklärt wird, verschiebt sich beim Übergang von 21 eV zu 30 eV Photonenenergie von 6,9 eV nach 8,1 eV. Die Autoren führen diesen Effekt auf starke Änderungen des Ionisierungsquerschnitts für die Photoionisation aus dem 1π bzw. 5σ Orbital zurück. Mit Hilfe der Symmetrierauswahlregeln für Emission senkrecht zur Oberfläche kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die 6,9 eV Komponente durch das 1π - und die 8,1 eV Komponente durch das 5σ Orbital hervorgerufen werden. Damit ist die energetische Folge der Orbitale gegenüber der Gasphase umgekehrt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen an den Systemen Ni/CO^{55,56)}, Pd/CO⁵⁷⁾ und Co (0001)/CO⁵⁸⁾. Gleichzeitig sollte auf Grund der Gültigkeit der oben erwähnten Auswahlregeln das CO-Molekül senkrecht auf der Fe (110)-Oberfläche stehen. Die verringerte Emission aus dem d-Band kann prinzipiell auf zwei Effekte zurückgeführt werden:

- a) Eine d-Band-Emissionsabsenkung infolge einer destruktiven Interferenz zwischen Volumenemission und den von der CO-Schicht reflektierten Elektronen.
- b) Eine Verringerung der d-Band-Emission infolge geringerer Zustandsdichte der Elektronen im d-Band des Metalls, die auf eine Beteiligung der d-Elektronen an der Chemisorptionsbindung des CO an der Oberfläche zurückzuführen ist.

Die beobachtete Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade um 0,8 eV bei der glatten und um 1,1 eV bei der aufgerauhten Fe (110) - Oberfläche in Richtung niedriger Bindungsenergie ist mit einer gleichgroßen Austrittsarbeitserhöhung bzw. Oberflächenpotentialerniedrigung verbunden. Das Ergebnis stimmt für die glatte Fe (110) - Oberfläche sowohl hinsichtlich der Richtung und der Größenordnung gut mit den Ergebnissen aus den Schwingkondensatormessungen (1,0 V) überein. Für die aufgerauhte Fe (110) - Oberfläche liegen keine vergleichbaren Schwingkondensatormessungen vor. Jedoch ist die beobachtete größere sp-Erniedrigung im Einklang mit Ergebnissen an polykristallinen, relativ rauen Fe-Filmen⁶⁰⁾, für die bei 77 K ein Sättigungswert der sp-Erniedrigung von 1,4 V gefunden wurde. Dieses Ergebnis ist in soweit wichtig, da bei späteren Untersuchungen die aufgerauhte Fe (110) - Oberfläche als Modellsystem für Fe-Filme verwendet wird. Der maximale Literaturwert für die sp-Erniedrigung der Fe (110) - Fläche auf Grund der CO Adsorption beträgt 1,2 V³⁰⁾.

Für die Zuordnung der CO induzierten Elektronenenergieverluste bei 6 - 6,5 eV und 13,5 - 14 eV könnte ein Modell, das auf Netzer et. al.⁶¹⁾ zurückgeht, verwendet werden. Das Verlustmaximum bei etwa 6 eV kommt nach dieser Vorstellung durch einen Ladungsübergang von d-Elektronen des CO in das antibindende $2\pi^*$ - Orbital des chemisorbierten CO zustande. Der Verlust bei 13,5 - 14 eV wird mit dem Elektronenübergang aus den $(5\sigma + 1\pi)$ - Orbitalen in das leere $2\pi^*$ Orbital des CO erklärt. Bei einer Primärenergie von 70 eV würde die Energiedifferenz zwischen den beiden Verlustpeaks mit 7,2 eV hervorragend mit der Bindungsenergie der $(5\sigma + 1\pi)$ Orbitale aus den UPS-Messungen, die ebenfalls 7,2 eV beträgt, übereinstimmen. Andererseits führt die Adsorption von CO auf Cu⁶⁷⁾ bei einer Anregungsenergie von 14 eV zu Verlusten bei 2,2 eV, 4,2 eV, 6 eV und 8,5 eV.

Verwendet man höhere Primärenergien, so tritt, wie Papp und Pritchard am System Cu (311)/CO⁸²⁾ gezeigt haben, neben dem Verlust bei 6 - 7 eV, der nicht so gut aufgelöst ist wie bei Avouris, ein weiterer Verlust bei ca. 14 eV auf. Die Verlustspektren des Systems Fe (110)/CO zeigen bei Primärenergien $\leq 5,6$ eV neben den Peaks bei 6 und 14 eV eine deutliche Schulter bei ca. 2 eV. Wie aus Abb. 37 hervorgeht, wird die Verbreiterung des Peaks bei 6 eV in diesem System ebenfalls durch einen Zusatzpeak bei etwa 8,5 eV hervorgerufen. Diese Parallelen zwischen beiden Systemen sollten es erlauben, die nachfolgenden Überlegungen auch auf das System Fe (110)/CO zu übertragen.

Die Verluste bei 2,2 und 4,2 eV, die im Gegensatz zu den Übergängen bei 6 und 8,5 eV keine Schwingungsfeinstruktur zeigen, führen Avouris und Demuth auf Interbandübergänge des Cu vom L_3 -Punkt zur Fermioberfläche bzw. vom L_2 - zum L_1 -Punkt zurück, die durch die Substrat/Adsorbat-Wechselwirkung induziert werden. 6 und 8 eV - Verlustenergie entsprechen den $^1\Sigma \xrightarrow{1,3} \Pi$ Übergängen für die Anregung eines Elektronen vom $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ - Orbital des gasförmigen CO. Die gleichen Peaks finden die Autoren auch für das System Ni (100)/CO. Wenn also die Übergänge von $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ im Adsorbat und in der Gasphase bei der gleichen Verlustenergie erscheinen, obwohl aus UPS-Untersuchungen geschlossen werden muß, daß der Anfangszustand des 5σ - Orbital im Adsorbat gegenüber der Gasphase um -3 eV verschoben sein sollte, liegt die Vermutung nahe, daß der Verlustpeak bei 13 - 14 eV von CO auf Übergangsmetallen, wie bei gasförmigem CO, auf den Übergang vom $1\pi \rightarrow 2\pi^*$ -Orbital zurückzuführen ist. Die entsprechenden Verlustpeaks befinden sich bei Gasphasenverlustspektren^{68,69)} bei 13,7 eV bis 8,3 eV, wobei der Übergang nach $^1\Sigma^+$ mit einer Verlustenergie von 13,7 eV die höchste Oszillatorstärke aufweist. In Abb. 45 sind schematisch die EEL- und UP-Spektren von adsorbiertem und gasförmigem CO gegenübergestellt. Aus den EEL-Spektren ergibt sich also, daß die energetische Lage der Zustände entgegen den Ergebnissen aus UP-Untersuchungen durch die Adsorption kaum beeinflußt wird. Die widersprüchlichen Ergebnisse aus UP- und EEL-Spektren sind vermutlich auf die prinzipiellen Unterschiede der beiden Spektroskopiearten zurückzuführen. Durch den Anregungsprozeß wird bei UPS das Adsorbat ionisiert, während bei EELS das elektrisch neutrale Adsorbat erhalten bleibt. Der Endzustand wird in beiden Fällen unterschiedlich von der Umgebung stabilisiert. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen bei UPS, bzw. die Energieverluste bei EELS werden nicht nur durch die Anfangsbindungsenergie, sondern auch durch die Endzustandsrelaxationsenergie bestimmt. Möglicherweise ist die ähnliche Bindungsenergie für das 5σ und 1π -Orbital, wie sie in den UP-Spektren von adsorbiertem CO beobachtet wird, lediglich auf unterschiedliche Endzustandsrelaxationsenergien für beide Orbitale zurückzuführen, ohne daß eine erhebliche, unterschiedliche Verschiebung der Anfangsbindungsenergien stattgefunden hat⁸¹⁾.

Unterstützt werden die Überlegungen von Demuth und Avouris durch neuere Arbeiten von Th. Fauster und F.J. Himpsel⁶²⁾, die mit Hilfe der inversen Photoemissionsspektrometrie die Lage des $2\pi^*$ - Orbitals von CO auf Ni(111) bestimmten. Sie finden ein 3 eV breites Band, dessen Zentrum -3 eV über der Fermikante liegt. Die beobachtete Breite von 3 eV ist vermutlich auf eine

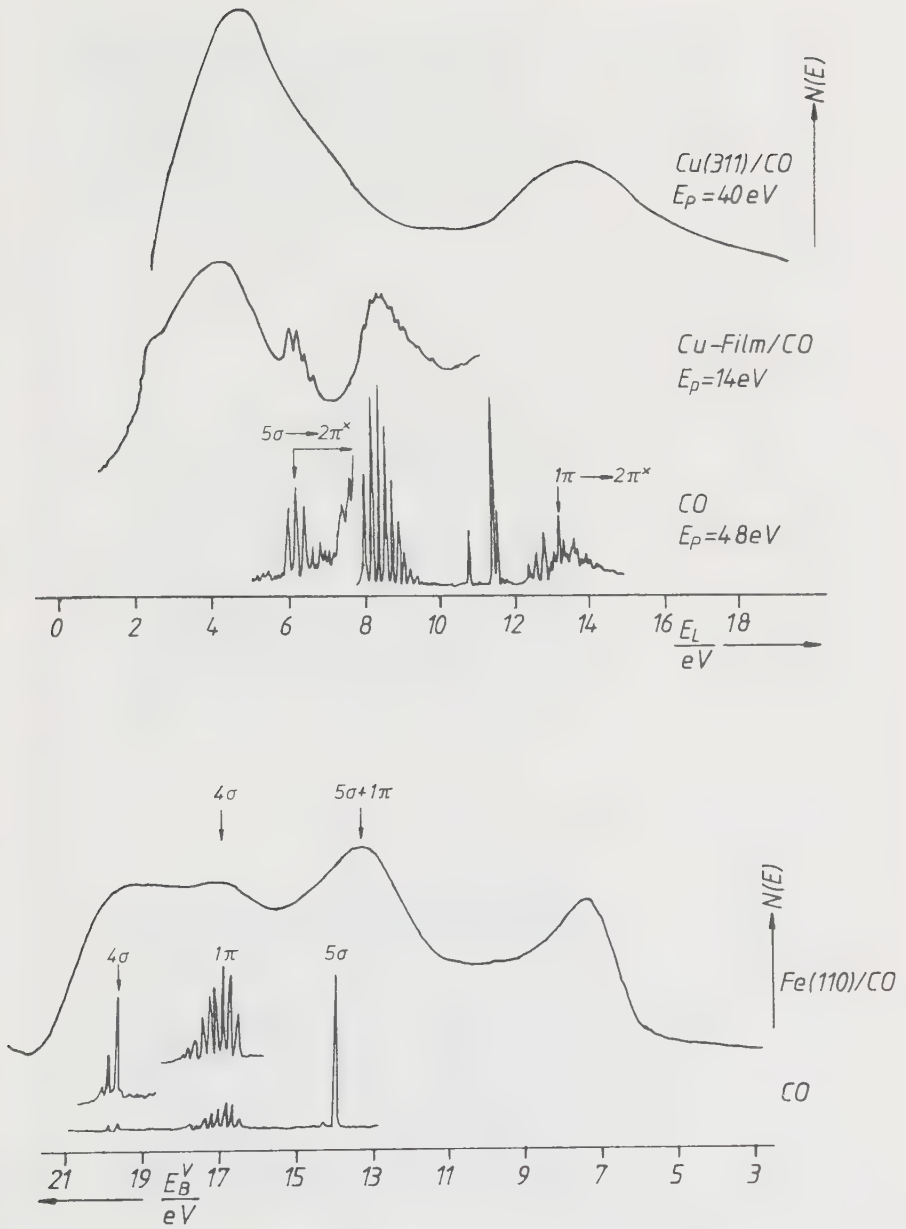


Abb. 45: EEL- und UP-Spektren von adsorbiertem und gasförmigem CO.

Energieunschärfe in Folge der Lebensdauer des angeregten Zustands zurückzuführen, so daß für die $2\pi^*$ - Zustände mit einem Wert von 3 eV zu rechnen ist. Für Nickel liegt das d-Bandmaximum bei einer Bindungsenergie (bezogen auf die Fermikante) bei 1 eV⁶³⁾. Die experimentell bestimmte Breite des d-Bands von Ni beträgt 3,3 eV⁶⁴⁾. Unter Berücksichtigung dieser Daten müßte ein Energieverlust, der auf einen Übergang von d-Elektronen in das $2\pi^*$ - Orbital des chemisorbierten CO zurückzuführen ist, bei einer Verlustenergie von ca. 4 eV im EELS - Spektrum auftreten. Berücksichtigt man zusätzlich die Stabilisierung durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung, die für chemisorbiertes CO⁶²⁾ in der Größenordnung von 1 eV liegen dürfte, verringert sich die Verlustenergie auf ca. 3 eV. Die ersten experimentell beobachteten Verlustpeaks im System Ni/CO liegen bei 5,5 eV für Ni (110)⁶⁵⁾ und bei 6,5 eV für Ni (111)⁶⁶⁾. Aus dieser großen Abweichung kann geschlossen werden, daß der für die CO Adsorption an Übergangsmetallen charakteristische Verlustpeak bei 5,5 - 6,5 eV kaum auf den Übergang von d-Elektronen in das unbesetzte $2\pi^*$ - Orbital des CO zurückzuführen ist. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Verlustpeak bei 6 eV mit allerhöchster Wahrscheinlichkeit nicht mit einem Übergang aus dem d-Band in das $2\pi^*$ - Orbital erklärt werden kann. Mit größerer Wahrscheinlichkeit kann man davon ausgehen, daß es sich um eine Überlagerung von Interbandübergängen des Metalls mit intramolekularen Übergängen des CO handelt. Für den Energieverlust bei 13 - 14 eV ist ein intramolekularer Übergang des CO vom $1\pi \rightarrow 2\pi^*$ Orbital zu diskutieren. Möglicherweise könnten EELS-Untersuchungen an Übergangsmetallcarbonylen oder Clustern zur weiteren Klärung des Problems beitragen.

Die Zusatzreflexe in Abb. 39a entsprechen im Ortsraum einer $c(2 \times 4)$ - Überstruktur (Abb. 46a), die bereits von Erley⁷⁰⁾ für die CO Adsorption bei 120 K gefunden wurde. Aus Untersuchungen mit hochaufgelöstem EELS schließt Erley, daß das CO Molekül "on top" gebunden ist. Weitere CO-Zugaben führen zur Überstruktur aus Abb. 39b, der im Ortsraum eine $p(1 \times 2)$ -Struktur entspricht. Allerdings wäre der CO-Abstand in der [001] - Richtung von 2,87 Å, der durch das Substratgitter vorgegeben ist, für eine lineare Kette zu klein, da der Van-der-Waals Durchmesser für adsorbiertes CO²⁶⁾ 3,15 - 3,17 Å beträgt. Erley nimmt auf Grund seiner EELS - Untersuchungen an, daß das CO in Form einer Zick-Zack-Linie auf dem Substrat angeordnet ist, so daß die CO Moleküle um etwa 0,7 Å gegen die Zentren der Fe - Atome verschoben sind. Gleichzeitig sollen die CO Moleküle senkrecht zur Oberfläche stehen. Dieses Modell der $p(1 \times 2)$ -Struktur ist in Abb. 46b dargestellt. Genaugenommen handelt es sich aber nicht

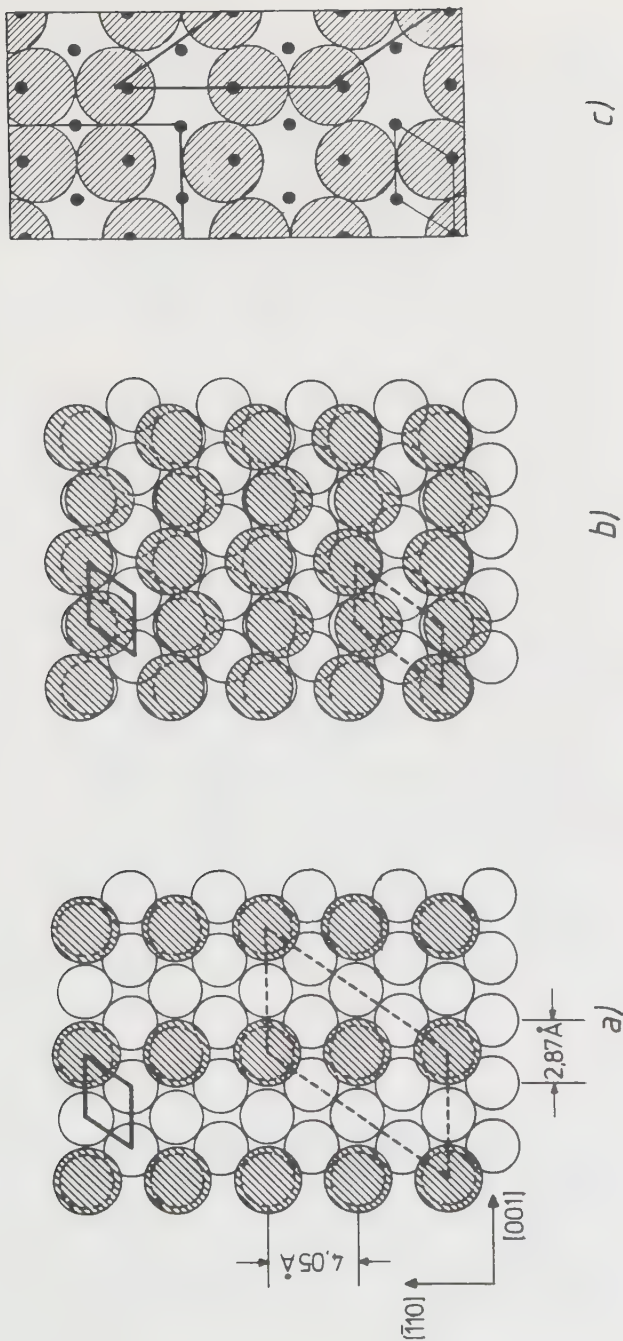
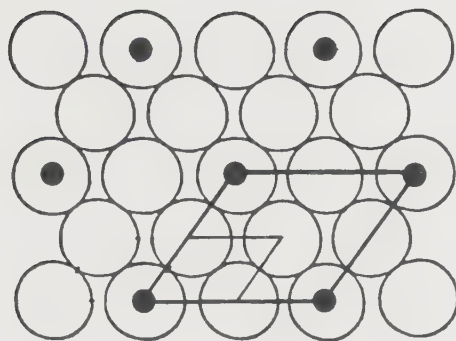


Abb. 46: a) $c(2 \times 4)$ - Überstruktur von CO auf Fe(110) bei 100 K
 b) $p(1 \times 2)$ - Struktur nach Erley
 c) $p(1 \times 2)$ - Struktur nach Jensen und Rhodin
 Schraffierte Kreise stellen die CO- Moleküle dar.

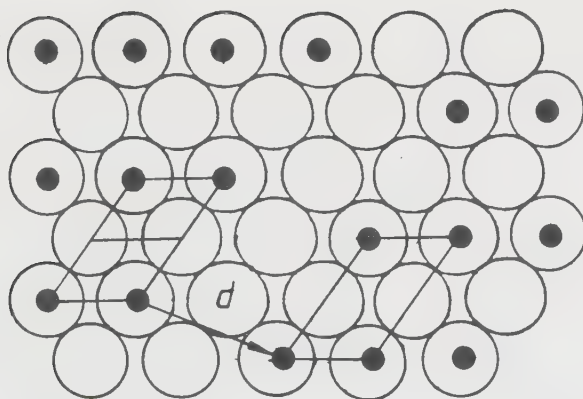
mehr um eine $p(1 \times 2)$ - Struktur. Von Jensen⁵⁴⁾ stammt eine andere Deutung des Beugungsbildes aus Abb. 39b. Jensen und Rhodin fordern auf Grund ihrer winkelaufgelösten UPS-Untersuchungen die Struktur aus Abb. 46c, da sich gezeigt hat, daß die Bandstruktur, die mit dem Beugungsbild aus Abb. 39b verbunden ist, weder mit der $p(1 \times 2)$ noch mit dem von Erley vorgeschlagenen Modell erklärt werden kann. Welches der beiden Modelle die Wirklichkeit beschreibt, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden.

3.2.2.2 Das System Fe(110)/CO und Fe(110) aufgerauht/CO im Temperaturbereich von 300 - 340 K

In der bisher veröffentlichten Literatur^{52,71,72)} über die Adsorption von CO auf Fe (110) bei 300 K wird meistens vom langsamen Zerfall des CO berichtet. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Schwingkondensatormessungen von H. Ruhmann³⁰⁾ und eigenen Meßergebnissen, die in Kap. 3.2.1.2 beschrieben sind. Nach Erreichen des Sättigungswertes konnte keine weitere Änderung des Oberflächenpotentials festgestellt werden, die auf einen Zerfall hätte schließen lassen. Bonzel et al.⁵²⁾ beobachteten in den UP-Spektren eines bei 300 K mit CO belegten Kristalls nach 60 min ausschließlich Zerfallsprodukte. Wie Abb. 29 zeigt, treten ausschließlich zwei Peaks bei 7,2 und 10,5 eV auf, die auf molekular adsorbiertes CO zurückzuführen sind. Da sich die UP-Spektren auch nach einer Wartezeit von 75 min nicht geändert haben, kann geschlossen werden, daß CO bei 300 K auf der glatten Fe (110) - Oberfläche nicht zerfällt. Entsprechende Experimente mit einer aufgerauhten Fe (110) - Oberfläche führen zu vergleichbaren Oberflächenpotentialänderungen wie bei der glatten Oberfläche. Die UP-Differenzspektren aus Abb. 30 zeigen bei kleinen CO Zugaben einen Peak bei 5,5 eV, der durch das $O-2p$ - Orbital zu erklären ist und charakteristisch für den Zerfall von CO ist. Weitere CO Zugaben verschieben das Maximum des Peaks zu einer Bindungsenergie von 6,7 eV, zusätzlich erscheint bei 11 eV ein kleiner weiterer Peak. Diese Veränderungen sind auf die zusätzliche molekulare Adsorption von CO zurückzuführen. Aus diesem Beispiel wird deutlich, daß Oberflächenpotentialänderungen allein noch keine sichere Auskunft geben können, ob Zerfall eintritt oder nicht. Ähnliche Ergebnisse, wie am aufgerauhten Fe (110), erhält man auch bei der Untersuchung der CO Adsorption an polykristallinen Eisenfilmen^{73,74)} und an der Fe (111)-Oberfläche. Die Tendenz von CO, auf der aufgerauhten Oberfläche leichter zu zerfallen als auf der glatten, wird durch die Desorptionmessungen von Gonzalez et al.⁷¹⁾ bestätigt.



a)



b)

Abb. 47: a) Darstellung der (2x2)-Überstruktur von CO auf Fe(110) bei 300 K
b) Schematische Darstellung von zwei Antiphasendomanen der (2x1)-Struktur.

Wie aus den Adsorptionsuntersuchungen bei 340 K, die in Kap. 3.2.1.1 beschrieben sind, zu ersehen ist, muß ab dieser Temperatur mit dem Zerfall des CO auf der glatten Fe (110) - Oberfläche gerechnet werden. Neben dem Zerfall des CO ist bei dieser Temperatur auch die Zunahme der Desorptionsrate für die Abnahme der CO-Peaks verantwortlich zu machen, wenn die CO-Zufuhr gestoppt wird.

Die LEED-Untersuchungen bei 300 K liefern bei kleinen Belegungen zunächst eine (2x2) - Überstruktur, die bei weiteren CO Zugaben in eine Struktur übergeht, bei der sich die Zusatzreflexe von denen der (2x1)- Struktur durch eine Aufspaltung in [001] Richtung unterscheiden. Diese Struktur wurde zuerst von Yoshida ⁷²⁾ bei 270 K beobachtet, aber nicht gedeutet. Versuche, eine Belegungsabhängigkeit der Aufspaltungsweite zu finden, verliefen ergebnislos. In der Literatur werden für die Aufspaltung von Reflexen einmal eine Kompression der Elementarzelle auf Grund zunehmender Belegung oder Antiphasendomänen verantwortlich gemacht ⁷⁶⁾. Gegen eine Kompression der Elementarzelle spricht der Versuch, der bereits in Kap. 3.2.1.4 beschrieben wurde, die Belegung bei tieferen Temperaturen über die Sättigung bei 300 K hinaus zu erhöhen. Das Ergebnis war, daß die Aufspaltung verschwand und nur noch die ungesplittete (1x2) - Überstruktur zu beobachten war. Zusätzlich müßten bei einer Kompression der Elementarzelle im LEED - Bild Mehrfachbeugungsreflexe auftreten, die aber nie beobachtet werden konnten. Dagegen erfüllt eine (1x2) - Überstruktur auf der Fe (110) - Oberfläche als Substrat die Voraussetzung für die Bildung von Antiphasendomänen. Nach der kinematischen Theorie spalten auf Grund von Antiphasendomänen ausschließlich die Zusatzreflexe auf, wenn die Schwerpunkte zweier Domänen nur durch ganzzahlige Vielfache des Substratgitters und nicht des Überstrukturgitters verbunden werden können ⁷⁶⁾. In Abb. 47a ist die (2x2)-Struktur dargestellt. Abb. 47b zeigt eine mögliche Anordnung von (1x2) - Domänen, die die Bedingung für das Aufspalten der Zusatzreflexe erfüllen.

Bei 340 K können nur sehr unscharfe Reflexe beobachtet werden, bei denen unklar ist, ob sie durch die Zerfallsprodukte des CO oder molekulares CO verursacht werden. Jedenfalls scheinen bei dieser Temperatur die Bereiche mit geordneter Struktur im Vergleich zur Kohärenzlänge des Elektronenstrahls klein zu sein.

3.2.2.3 Das System Fe (110)/CO bei 180 - 190 K

Die Adsorption des CO wurde bei dieser Temperatur ausschließlich mit LEED untersucht, um den Phasenübergang von der gesplitteten zur ungesplitteten (1x2) - Struktur zu untersuchen. Die Sättigungsbelegung sollte bei dieser Temperatur zwischen den Extremen bei 100 und 300 K liegen. Diese Annahme wird durch sp-Messungen von Behner unterstützt. Bei diesem Experiment wurde die Fe (110) - Fläche zunächst bei 300 K bis zur Sättigung mit CO belegt. Anschließend wurde die Probe sukzessive auf unterschiedliche Temperaturen zwischen 300 und 77 K abgekühlt. Bei jeder eingestellten Zwischentemperatur wurde wieder bis zur Sättigung CO angeboten. Dabei hat sich gezeigt, daß erst ab 150 K trotz weiteren CO Angebots keine Änderung mehr eingetreten ist.

Abb. 41a zeigt wieder die gesplittete (1x2) - Struktur. Sie unterscheidet sich von der bei 300 K beobachteten Überstruktur in der weniger deutlichen Aufspaltung der Zusatzreflexe. Nach der kinematischen Theorie ist die Aufspaltungsweite ein Maß für die Länge des Vektors, der die Schwerpunkte beider Domänen verbindet ⁷⁷⁾. Je geringer die Aufspaltung ist, desto länger sollte der Verbindungsvektor zwischen zwei Domänen sein. Mit der Länge des Verbindungsvektors nimmt auch die Größe der Domänen zu. Weitere Zugaben führen zu den LEED-Bildern aus Abb. 41 b und c. Beide Bilder dürfen die gleiche Struktur darstellen, wobei in Abb. 41b einige Reflexe auf Grund von Auslöschung bei dieser Primärenergie fehlen.

Für die Darstellung im Ortsraum wurde nicht die kleinste Elementarmasche des reziproken Gitters gewählt, da diese zu einer zu kleinen Belegung im Vergleich zur (1x2)- Struktur führen würde. Leider verfügt die Apparatur über keine Möglichkeit absolute Belegungen zu bestimmen. Aussagen auf Grund von sp-Messungen sind bei diesen Belegungen kaum möglich, da man sich bereits im Krümmungsgebiet der sp-Änderungskurve befindet. Jedoch kann man aus den sp-Messungen schließen, daß die Belegung kleiner als bei 100 K und größer als bei 300 K sein sollte. Bei 300 K beträgt der Sättigungswert 850 mV, bei 100 K 1150 mV und bei 180 K 1000 mV. Aus diesem Grund wurde die in Abb. 48a eingezeichnete Elementarmasche im reziproken Gitter gewählt, die zu der in Abb. 48 b abgebildeten Überstruktur im Ortsraum führt. Die Belegung ist gegenüber der (1x2) - Struktur um 25 % kleiner. Wie aus Abb. 48b zu erkennen ist, würde auch bei dieser Struktur, ähnlich der (1x2) - Struktur, der kürzeste CO/CO - Abstand $2,87 \text{ \AA}$ betragen. Es ist dabei damit zu rechnen, daß das CO auch hier keine lineare Kette bildet.

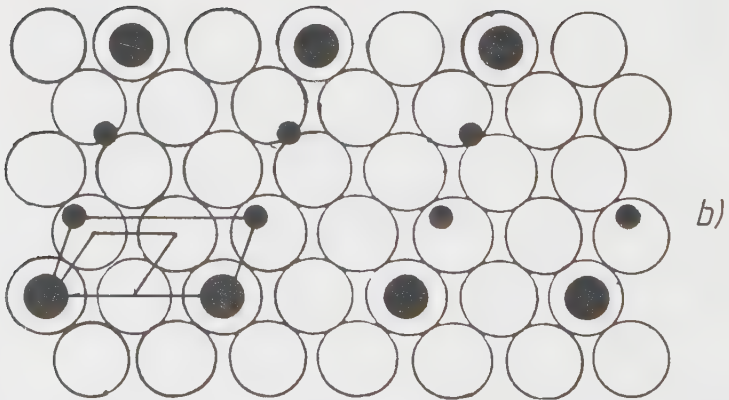
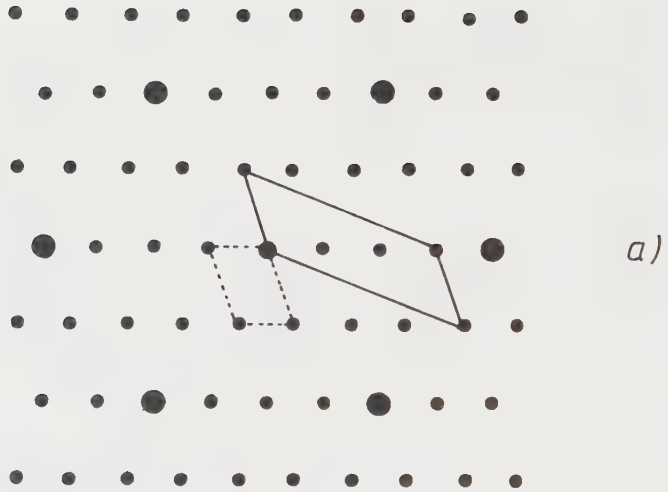


Abb. 48: a) Schematische Darstellung des LEED-Bildes von Fe(110)/CO bei 180 K
b) Darstellung im Ortsraum.

Außer diesem Strukturvorschlag sind auch noch andere Überstrukturen mit dem LEED-Bild zu vereinbaren. Endgültige Aussagen können erst gemacht werden, wenn die absoluten Belegungen bekannt sind.

3.2.2.4 Das System Fe(110)/CO bei 390 und 450 K

Die bei diesen Temperaturen aufgenommenen UP-Differenzspektren sind in Abb. 33 und 34 abgebildet. Der einzelne Peak bei 5,5 eV ist auf das 0-2p-Orbital zurückzuführen und ist ein Zeichen für den Zerfall des CO unter diesen Bedingungen. Die Unsymmetrie dieses Peaks bei niederen Temperaturen ist möglicherweise mit der Anwesenheit von Kohlenstoff zu erklären. Nach Bonzel et al.⁵²⁾ erzeugt das C-2p-Orbital in den He I-UP-Spektren bei 3,7 eV einen Peak. Tatsächlich können die Autoren im UP-Spektrum des zerfallenen CO bei 385 K deutlich zwei Peaks unterscheiden, die sie der Emission aus dem 0-2p- und C-2p-Orbitalen zuordnen. Möglicherweise löst sich der Kohlenstoff bei höheren Temperaturen im Substrat und ist deshalb im UP-Spektrum nicht mehr beobachtbar, was mit der ausgeprägten Symmetrie des 5,5 eV - Peaks bei 450 K in Zusammenhang gebracht werden könnte. Allerdings muß das System Fe (110)/CO unter diesen Bedingungen noch genau untersucht werden, um endgültige Aussagen machen zu können. Einen Hinweis, daß bei den beiden Temperaturen unterschiedliche Verhältnisse auf der Oberfläche vorliegen, liefern die unterschiedlichen LEED-Bilder. Die Matrixdarstellung der bei 350 K beobachteten Überstruktur

$$\begin{vmatrix} b_1^* \\ b_2^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1^* \\ a_2^* \end{vmatrix} \quad \text{entspricht einer}$$

(2x2) - Struktur im Ortsraum. Das Beugungsbild aus Abb. 43 ist eine Überlagerung der (2x2) - Struktur mit den zwei möglichen Domänen einer (3x1) - Struktur. Bei 450 K erhält man ein ziemlich kompliziertes LEED - Bild, für das es noch keine Deutung gibt. Es handelt sich dabei nicht um eine einfache Überlagerung entsprechender Beugungsbilder von Sauerstoff⁷⁹⁾, und Kohlenstoff⁵²⁾, obwohl gewisse Ähnlichkeiten mit dem LEED-Bild von C auf Fe (110) bestehen. Das von Gafner und Feder⁸⁰⁾ gefundene LEED-Bild, das durch Erwärmen einer relativ kontaminierten Fe (110) - Oberfläche auf 673 K erhalten wurde und von den Autoren dem CO zugeschrieben wird, hat ebenfalls keine Ähnlichkeit mit Abb. 44.

3.3 Das System Fe (110)/CO₂ und Fe (110) aufgerauht/CO₂

3.3.1 Meßergebnisse

3.3.1.1 UPS-Untersuchungen am System Fe (110)/CO₂ und Fe (110) aufgerauht/CO₂

Zu Beginn der Untersuchungen wurde zuerst die Adsorption von CO₂ an der glatten Fe (110) - Oberfläche bei 100 K mit UPS verfolgt. Bei kleinen Zugaben (< 5L CO₂) konnten keine Veränderungen im Fe - UP - Spektrum festgestellt werden. Erst ab Gaszugaben > 5L konnte das Anwachsen von zwei Zusatzbanden bei 7,3 und 10,7 eV beobachtet werden. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch bei 300 K. Abb. 49 zeigt UP-Spektren nach Einwirkung von 22 und 45L CO₂ auf die Fe (110) - Fläche bei 300 K. Die Spektren bei 100 und 300 K sind identisch. Bei 77 K konnte bei portionsweiser Gaszugabe keine Veränderung im UP-Spektrum der glatten Fe (110) - Oberfläche beobachtet werden. Wurde aber während der Messung jeweils ein konstanter CO₂ - Partialdruck über der Probe eingestellt, konnten die Spektren aus Abb. 50 registriert werden. Die Spektren zeigen zwei Banden, deren Bindungsenergie anfangs etwa 7,7 und 11,7 eV beträgt. Mit fortschreitender Zugabe wachsen beide Banden erheblich an (Spektren 2 → 5). Gleichzeitig ist eine Abnahme der Bindungsenergie, bezogen auf die Fermikante, zu beobachten. Die Endwerte, die in dem Versuch aus Abb. 50 erreicht wurden, liegen bei 11,1 und 7,1 eV. Eine Steigerung des CO₂ - Partialdrucks über $5,3 \cdot 10^{-6}$ Pa (Spektrum 5) auf $8,7 \cdot 10^{-6}$ Pa verändert das Spektrum nahezu vollständig. Es sind zwar nach wie vor zwei Banden zu beobachten. Die Bindungsenergie dieser Banden beträgt 11 und 7,3 eV. Die Form der Banden verändert sich aber erheblich, wie aus Abb. 50 (6 und 7) hervorgeht. Die höherenergetische Bande wird im Gegensatz zu Abb. 50 (5) kleiner als die niederenergetische Bande. Gleichzeitig wird diese breiter. Erst eine weitere Druckerhöhung auf $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa führt zu einer weiteren Änderung im UP-Spektrum, wie Abb. 51 zeigt. Die nach der Gaszugabe auftretenden Banden in Abb. 50 (1-5) und Abb. 51 verschwinden vollständig, wenn man die Probe bis etwa 100 K erwärmt, während die Banden aus Abb. 50 (6 und 7) selbst bei Erwärmen der Probe bis etwa 300 K weitgehend unverändert bleiben. Die Banden aus Abb. 50 (1-5) verschwinden auch ohne zusätzliches Erwärmen der Probe, wenn die CO₂ Zugabe unterbrochen wird und gleichzeitig abgepumpt wird.

Neben der glatten Fe (110) - Oberfläche wurde auch eine durch Argonionenbeschuß aufgerauhte Fe (110) - Oberfläche untersucht. Die Präparation ist in Kap. 3.2.1.1 beschrieben. Diese aufgerauhte Oberfläche sollte als Modell für Eisenfilme besser geeignet sein als die glatte, sehr dicht ge-

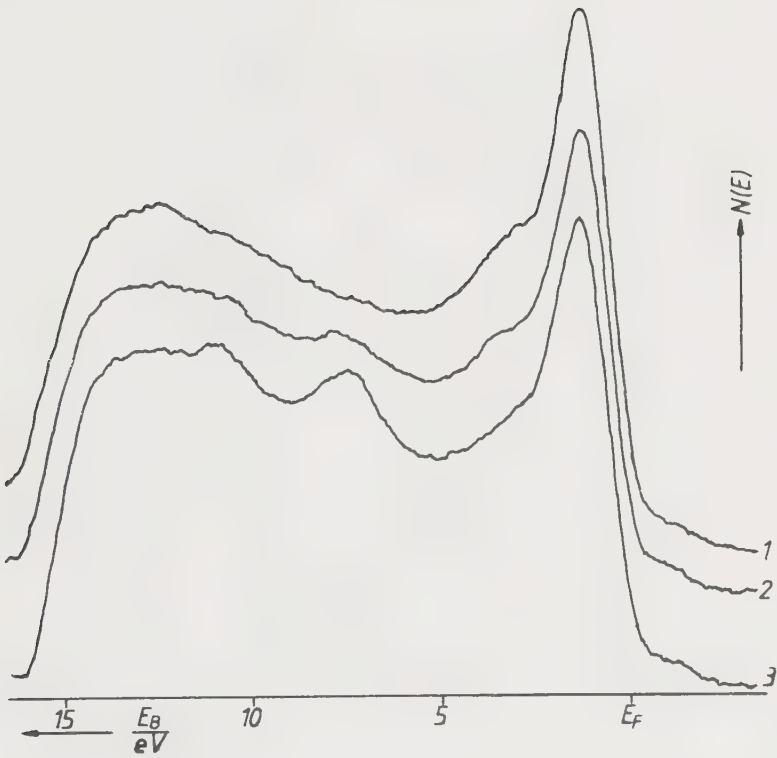


Abb. 49: UP-Spektren nach der Adsorption von CO_2 auf der glatten $\text{Fe}(110)$ Oberfläche bei 300 K.

1) sauberer Kristall 2) nach 22,5 L CO_2 3) nach 45 L CO_2

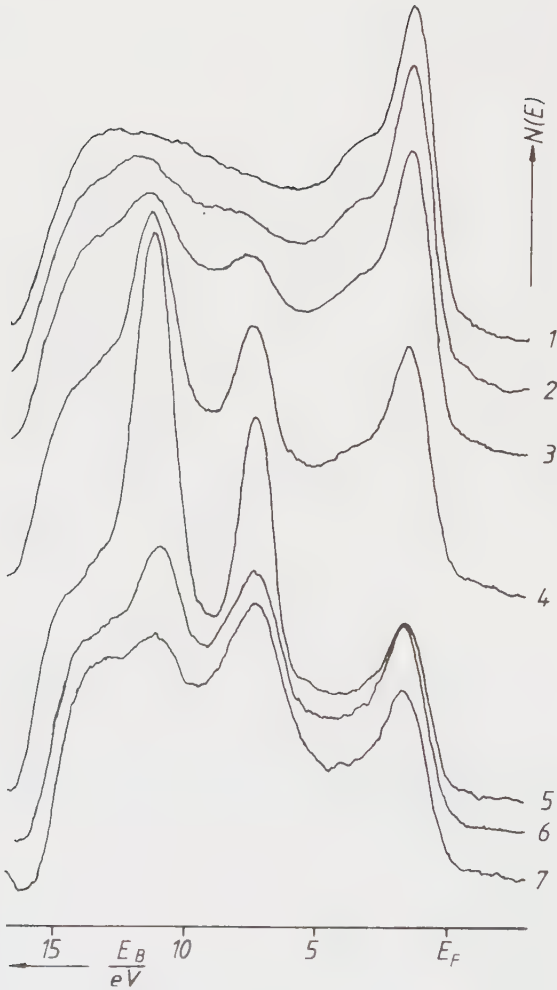


Abb. 50: UP-Spektren nach der Adsorption von CO_2 auf der glatten Fe(110) Oberfläche bei 77 K.

- 1) saubere Probe 2) nach 14 min $2,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 3) nach 42 min $2,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 4) nach 50 min $2,7 \cdot 10^{-6}$ Pa und zusätzlich 12 min $5,4 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 5) nach 30 min $5,4 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 6) nach 10 min $8,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 7) nach 29 min $8,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2

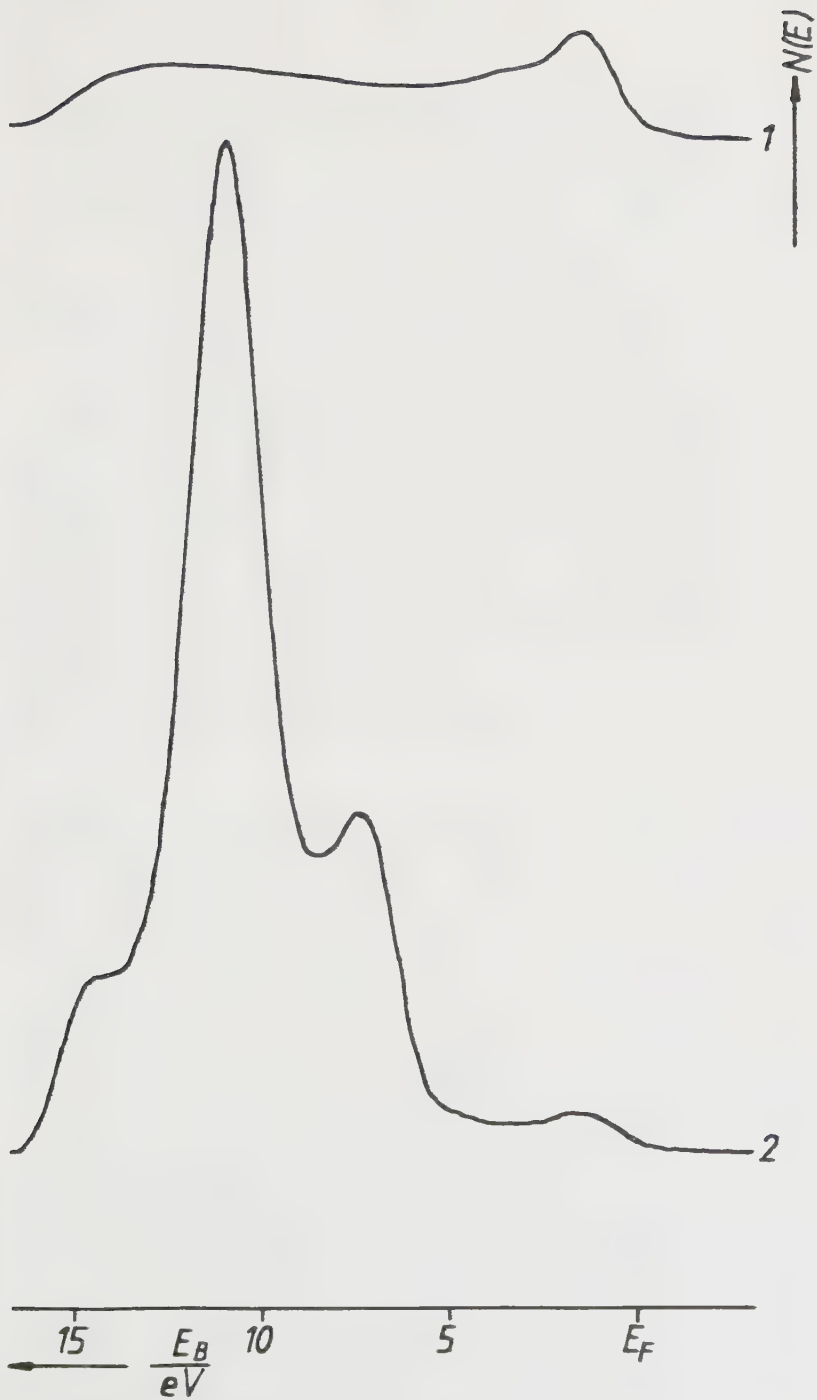


Abb. 51: HeI-UP-Spektrum von Fe(110) vor und nach Belegung mit 1800 L CO_2 .

packte Fe (110) - Fläche. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse, die für das Adsorptionsverhalten von CO an einer so präparierten Oberfläche gewonnen wurden, bestätigt. Möglicherweise können die Versuche an der aufgerauhten Oberfläche auch zur Deutung der Ergebnisse der CO₂-Adsorption an Fe-Filmen⁸³⁾ beitragen.

Im Gegensatz zur glatten Oberfläche treten bei der aufgerauhten Oberfläche bereits nach kleinen CO₂ Zugaben (< 1L) und portionsweiser Gaszugabe deutlich sichtbare Veränderungen im UP-Spektrum auf. Die entsprechenden UP-Spektren sind in Abb. 52 und 53 dargestellt. Abb. 52 zeigt die Spektren bei 100 K, Abb. 53 bei 77 K. Zusätzlich sind die Spektren aus Abb. 53 auf das Vakuumniveau bezogen. Letzteres wird dadurch erreicht, daß man bei der Aufzeichnung nicht die Peaks, die auf die Emission aus dem d-Band zurückzuführen sind, sondern die Mittelpunkte der Wendetangenten der Sekundärelektronenkaskaden bei allen Spektren bei gleichen Bindungsenergien beginnen läßt. Zur Bestimmung der Bindungsenergie im bezug auf das Vakuumniveau wird zusätzlich die absolute Austrittsarbeit des Metalls benötigt. In der Literatur findet sich für die glatte Fe (110) - Oberfläche ein Wert von 5,0 eV⁸⁴⁾. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis aus eigenen UPS-Untersuchungen überein. Die absolute Austrittsarbeit ergibt sich aus den UP-Spektren, wenn man die Gesamtbreite des Spektrums von der Photonenenergie subtrahiert.

Im Gegensatz zur glatten Oberfläche registriert man bei der aufgerauhten Oberfläche bei 100 K und 77 K drei Zusatzbanden, die bis zu Dosen von 1L CO₂ bei 100 K und 0,3L CO₂ bei 77 K, bei 5,5 eV, 8,9 eV und 12 eV liegen. Wie aus Abb. 52 (4) hervorgeht, könnte es sich bei dem 9 eV Peak um einen Doppelpeak handeln. Bei 100 K kann durch Zugaben über 0,7L hinaus keine entscheidende Veränderung der Spektren mehr beobachtet werden. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse bei 77 K. Neben einer erheblichen Zunahme der Peaks (Abb. 53), die ursprünglich bei ca. 9 und 12,2 eV lagen, findet eine Verschiebung ihrer Bindungsenergien zu kleineren Werten statt. Bezogen auf das Fermi-niveau erhält man nach 24L CO₂ (entspricht Spektrum 7 aus Abb. 53) drei Zusatzbanden bei 5,5 eV, 7,9 eV und 11,7 eV. Bereits nach Zugaben von 12L können bei portionsweiser Gaszugabe die gleichen Verschiebungen festgestellt werden. Versuche mit permanenter Gaszugabe, wie beim glatten Kristall, wurden nicht durchgeführt.

Im Anschluß an ein Adsorptionsexperiment bei 100 K wurden auch die UP-Spektren während der Desorption aufgenommen. Abb. 54 zeigt die entsprechenden Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der sauberen, aufgerauhten Fe - Oberfläche. Nach der Adsorption sind zunächst drei Banden

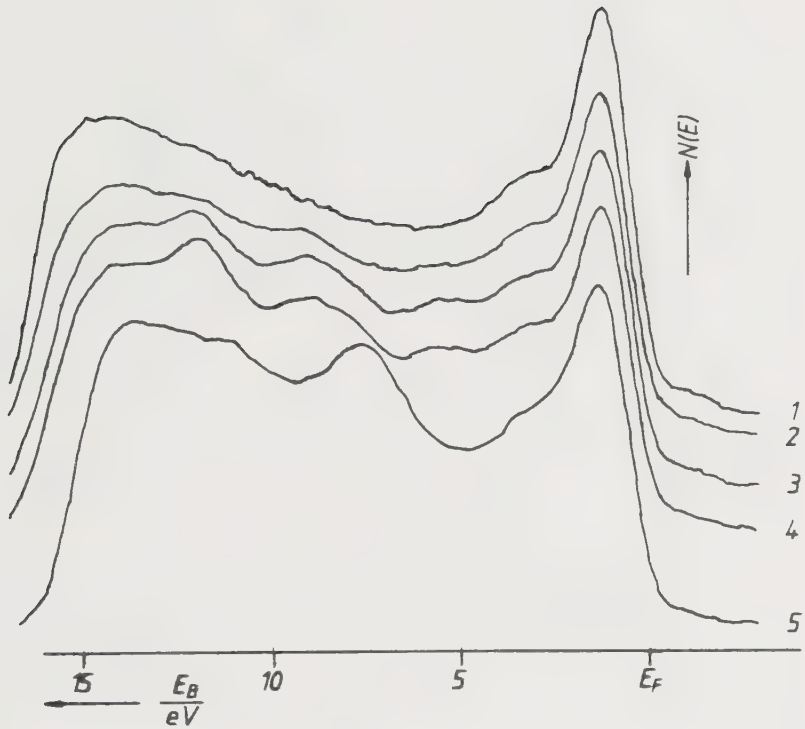


Abb. 52: HeI-UP-Spektren der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche nach mehreren CO_2 Zugaben bei 100 K.
1) saubere Probe 2) nach 0,1 L CO_2 3) nach 0,2 L CO_2 4) nach 0,7 L CO_2 5) nach 0,9 L CO_2 auf einer aufgerauhten Fe(110)-Fläche.



Abb. 53: HeI-UP-Spektrum von CO₂ auf der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche bei 77 K.

- 1) sauber 2) 0,15 L CO₂ 3) 0,3 L CO₂ 4) 0,45 L CO₂ 5) 0,6 L CO₂
 6) 0,9 L CO₂ 7) 24 L CO₂

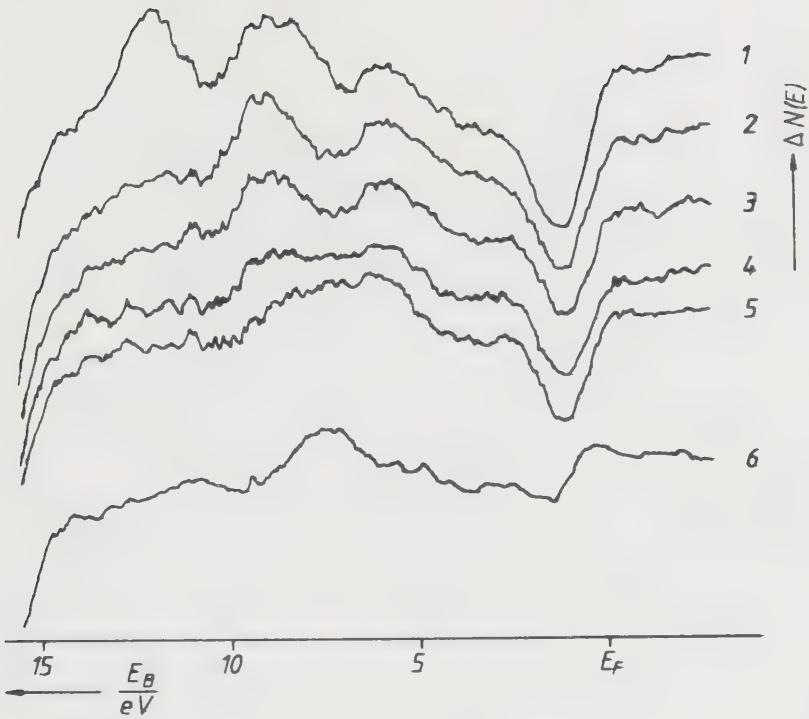


Abb. 54: Differenz-UP-Spektren der Desorption von CO_2 .

- 1) 0,9 L CO_2 bei 100 K 2) 140 K 3) 170 K 4) 200 K 5) 230 K
6) Fe (rauh) + 0,3 L CO bei 100 K.

bei 5,6 eV, 8,9 eV und 12,1 eV zu erkennen. Langsames Erwärmen der Probe auf 140 K läßt die Bande bei ca. 12 eV verschwinden. Gleichzeitig nimmt die Bande bei ca. 9 eV auf ihrer niederenergetischen Seite ab. Zurück bleibt eine schmalere Bande mit einem Maximum bei ca. 9,2 eV. Der Peak bei 5,6 eV zeigt keine Änderung. Weiteres Erwärmen bis 200 K führt zu einer Abnahme der Bande bei 9,2 eV, während bei 7,5 eV eine weitere Bande entsteht. Bei 230 K ist nur noch eine einzelne breite Bande zu erkennen, die sich von ca. 5 eV bis 9,8 eV erstreckt. Abb. 55 (1) zeigt das He I-Spektrum nach Vorbelegung mit 0,9L CO_2 bei 100 K. Abb. 55 (2) zeigt das He I - UP-Spektrum nach Erreichen einer Probentemperatur von 140 K. Die Differenz zwischen beiden Spektren ist ebenfalls in Abb. 55 abgebildet. Man sieht zwei Banden bei 7,7 und 12 eV.

Führt man das Adsorptionsexperiment von CO_2 auf der aufgerauhten Oberfläche bei 140 K durch, erhält man, wie aus Abb. 56 ersichtlich ist, Zusatzpeaks bei 8,8 eV und 5,7 eV, wobei der Peak bei 5,7 eV erst im Differenzspektrum deutlich sichtbar ist.

Bei Raumtemperatur findet man auf der aufgerauhten Oberfläche eine Bande bei 5,7 eV, die bereits bei Zugaben kleiner als 2L CO_2 sichtbar ist. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 57 dargestellt. Nachträgliches Einkühlen der Probe auf 100 K und weitere zusätzliche CO_2 Zugaben führen wie in Abb. 58, zu zwei weiteren Banden bei 7,7 und 11,6 eV. Die Spektren aus Abb. 58 sind nicht identisch mit den Spektren aus Abb. 55.

3.3.1.2 Messung der Änderung des Oberflächenpotentials

Zusätzlich zu den UP-Untersuchungen wurde die Adsorption von CO_2 auf den unterschiedlich präparierten Fe (110) - Oberflächen auch mit Hilfe der Änderung des Oberflächenpotentials untersucht. Dabei beobachtet man für die Adsorption von CO_2 auf der aufgerauhten Oberfläche bei 77 K zunächst eine Abnahme des Oberflächenpotentials. Nach einer Zugabe von ca. 0,4L CO_2 erreicht das Oberflächenpotential ein Minimum, steigt wieder bis zu einer Gaszugabe von 2L und sinkt dann wieder bei größeren Zugaben (Abb. 59). In Abb. 60 ist der Verlauf der Änderung des Oberflächenpotentials für die CO_2 Adsorption am glatten und aufgerauhten Kristall bei 300 K gegenübergestellt. An der rauhen Oberfläche beobachtet man bereits bei kleinen CO_2 Zugaben (bis 4L) eine große Oberflächenpotentialerniedrigung, der dann eine weitere langsame Erniedrigung folgt. Nach 104L CO_2 wird ein Sättigungswert von -660 mV erreicht. Die Oberflächenpotentialänderungskurve der glatten Fe (110) - Fläche zeigt einen anderen Verlauf.

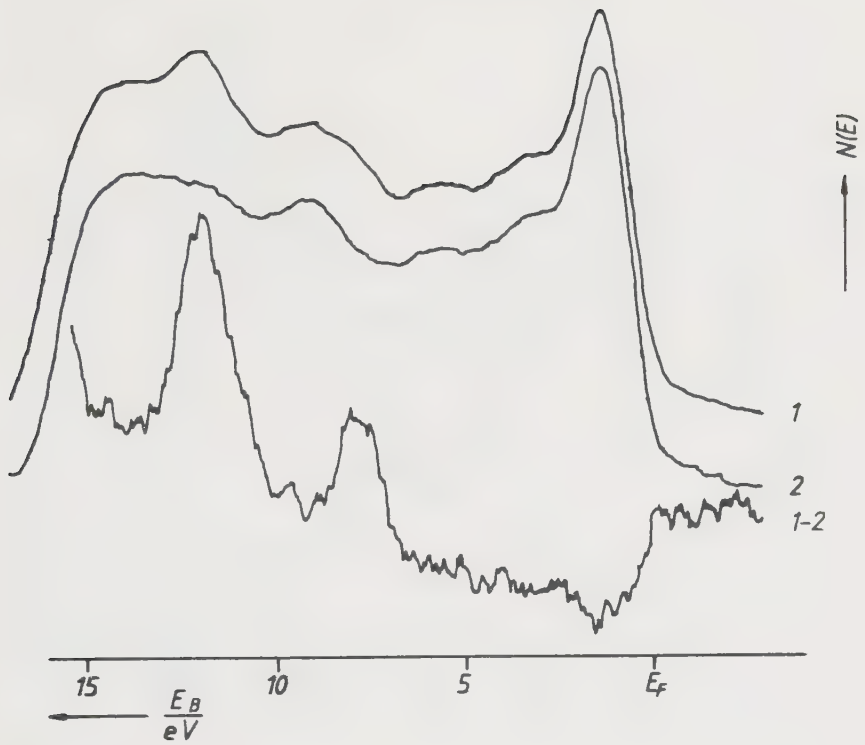


Abb. 55: UP-Spektren nach Vorbelegung der Oberfläche mit 0,9 L CO_2 bei 100 K (1) und Desorption bis 140 K (2).

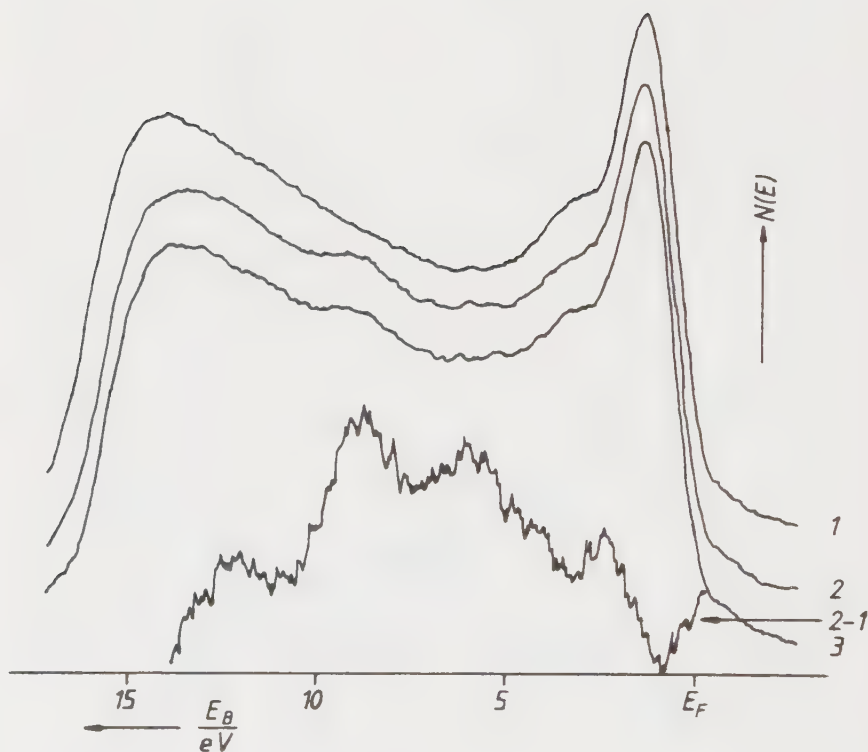


Abb. 56: UP-Spektren der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche nach CO_2 Adsorption bei 140 K.

1) saubere Oberfläche 2) nach 0,65 L CO_2 3) nach 1,6 L CO_2

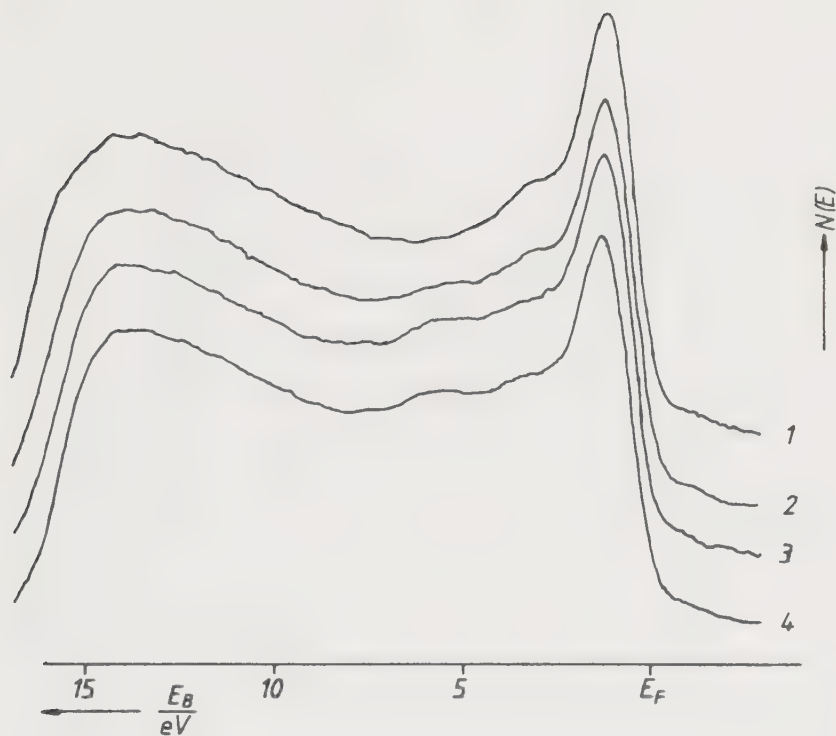


Abb. 57: UP-Spektren der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche nach CO_2 Adsorption bei 300 K.

- 1) saubere Oberfläche 2) nach 1,8 L CO_2 3) nach 6,5 L CO_2
4) $6,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 während der gesamten Messung.

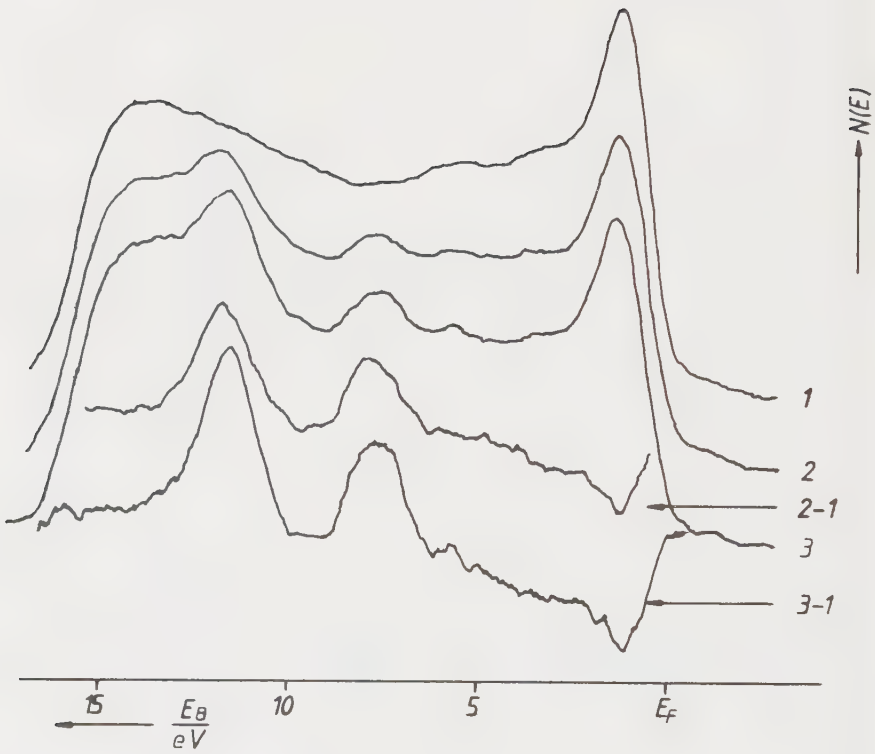


Abb. 58: UP-Spektren der Adsorption von CO_2 bei 100 K auf einer bereits bei 300 K mit CO_2 vorbelegten aufgerauten Fe(110)-Oberfläche.

- 1) nach 21 L CO_2 bei 300 K 2) + 4,5 L CO_2 bei 100 K
3) + 6,5 L CO_2 bei 100 K.

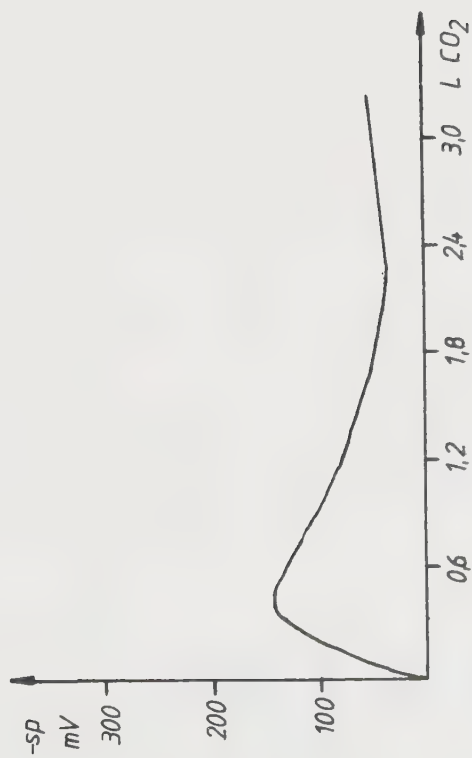


Abb. 59: Oberflächenpotentialänderungsmessung am System Fe(110) aufgerauht/ CO_2 bei 77 K.

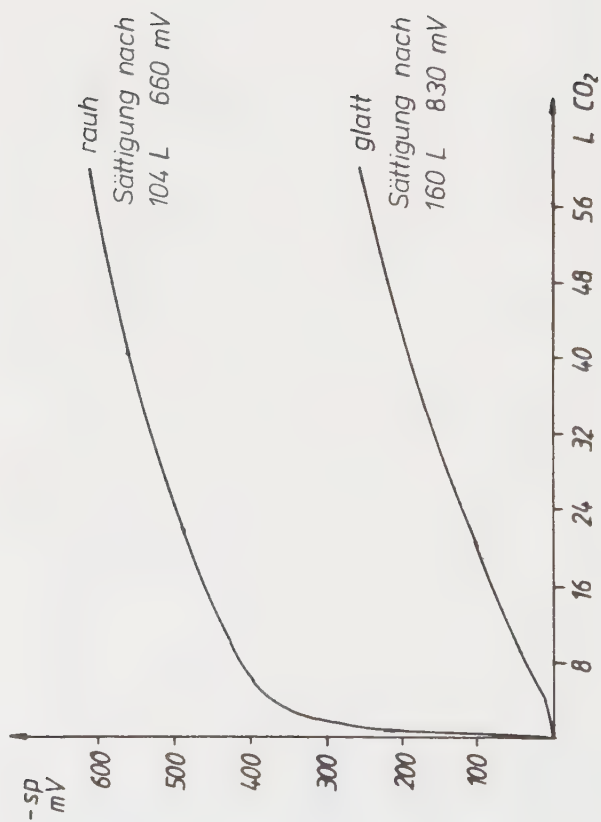


Abb. 60: Oberflächenpotentialänderungsmessung an den Systemen $Fe(110)/CO_2$ und $Fe(110)$ aufgerauht/ CO_2 bei 300 K.

Bis zu Gaszugaben von 5L CO_2 ist nur eine sehr geringe Oberflächenpotentialerniedrigung feststellbar. Größere Zugaben bewirken dann eine steilere Abnahme. Nach ca. 160L wird ein Sättigungswert von -830 mV erreicht.

3.3.1.3 EELS - Untersuchungen am System Fe (110)/ CO_2 und Fe (110) aufgerauht/ CO_2

Abb. 61 zeigt die EEL-Spektren, die nach unterschiedlichen CO_2 Zugaben erhalten wurden. Die Primärenergie betrug bei dieser Messung 80 eV. Mit zunehmender Gaszugabe entsteht eine breite Bande im Bereich von 12 - 16 eV. Bei höheren Zugaben sieht man, daß die breite Bande drei Maxima bei 11,8 eV, 13,5 eV und 15,5 eV zeigt. Bei noch höheren Belegungen erkennt man zwei weitere Banden bei 9,5 eV und 8,5 eV. Um die Interpretation der Spektren zu erleichtern, wurde die Primärenergie variiert. Bei EEL-Spektren von CO_2 hat sich nämlich gezeigt, daß die Oszillatorstärke von Rydbergübergängen stark von der Primärenergie abhängt⁸⁵⁾. In Abb. 62 ist die Abhängigkeit der EEL-Spektren von der Primärenergie dargestellt. Dabei zeigt sich, daß vor allem die Banden bei 8,5 eV und 11,8 eV mit abnehmender Primärenergie an Intensität gewinnen. In den Abbildungen 63 und 64 ist die Abhängigkeit der EEL-Spektren von CO_2 auf der aufgerauhten Fe (110) - Oberfläche bei einer Primärenergie von 40 eV und 80 eV dargestellt. Man beobachtet, daß die gleichen Verlustpeaks wie bei der glatten Oberfläche auftreten. Nach ungefähr gleich großen Gaszugaben ist die Intensität der Verlustpeaks bei der kleinen Primärenergie größer. Die Abhängigkeit der relativen Bandenintensitäten von der Primärenergie ist für die glatte und die raue Oberfläche ähnlich.

3.3.2 Diskussion

3.3.2.1 Die getemperte Fe(110) Oberfläche

Die beiden Peaks bei 7,3 und 10,7 eV in den UP-Spektren, die man nach der Adsorption von CO_2 auf der getemperten Fe (110) - Oberfläche bei 100 K und 300 K erhält, sind auf die Adsorption von CO zurückzuführen. Dafür spricht neben der Bindungsenergie auch das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks. Das Fehlen eines Zusatzpeaks bei 5 - 6 eV (Sauerstoff) läßt die Vermutung zu, daß das CO nicht von CO_2 , das auf der Probenoberfläche zerfallen ist, stammt. Ebenso ist die Änderung der Spektren aus Abb. 50 nach einer Partialdruckerhöhung auf $8,7 \cdot 10^{-6}$ Pa CO_2 auf CO zurückzuführen. Das CO entsteht in der Apparatur vermutlich durch die

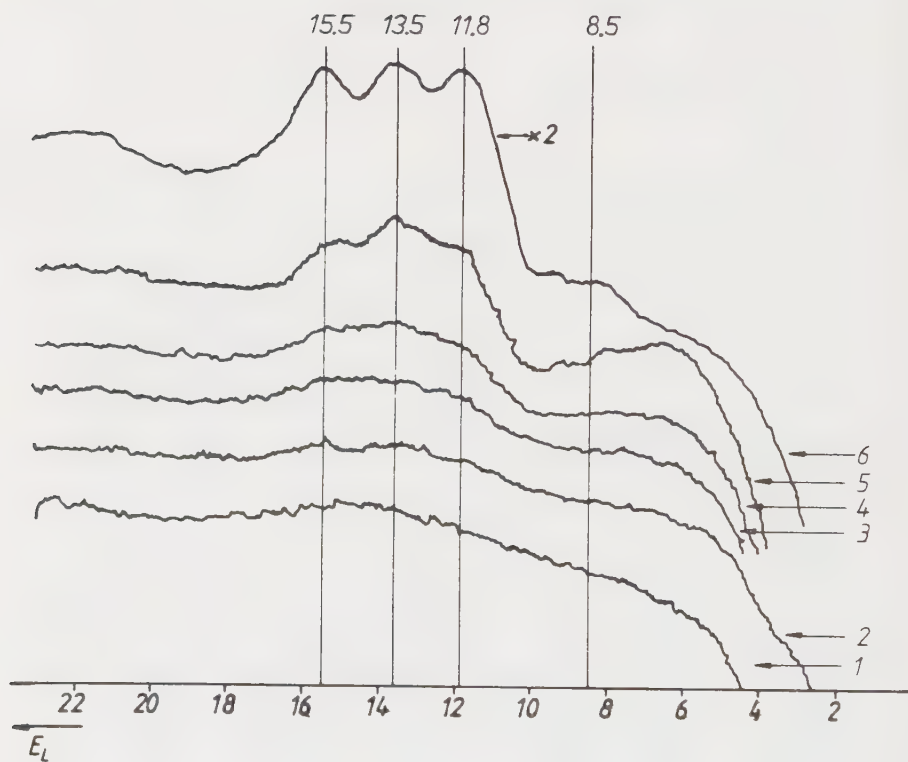


Abb. 61: Belegungsabhängigkeit der EEL-Spektren von CO₂ auf Fe(110) bei 77 K.

1) saubere Oberfläche 2) nach 1,5 L CO₂ 3) nach 9 L CO₂ 4) nach 24 L CO₂
 5) nach 39 L CO₂ 6) nach 790 L CO₂.

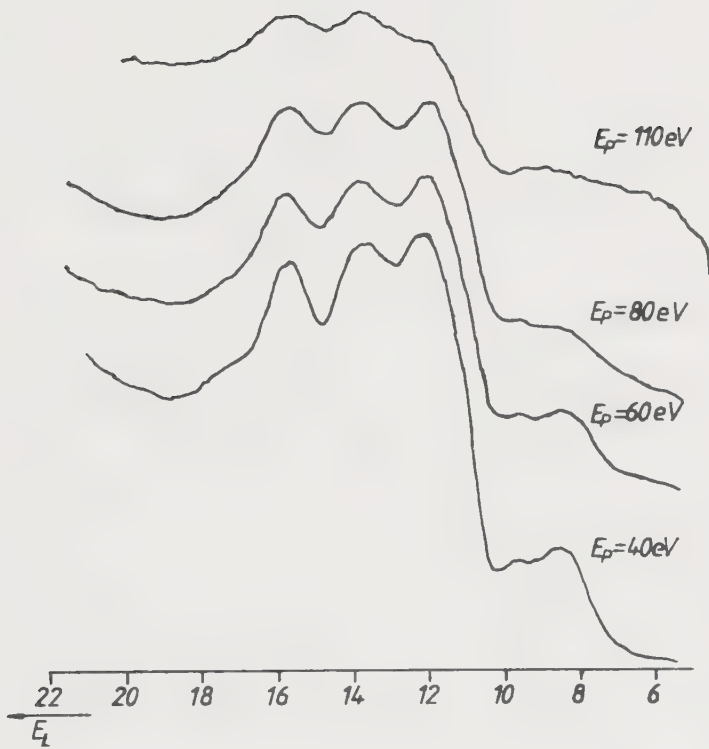


Abb. 62: Die Abhängigkeit der EEL-Spektren von CO₂ auf Fe(110) bei 77 K von der Primärenergie.

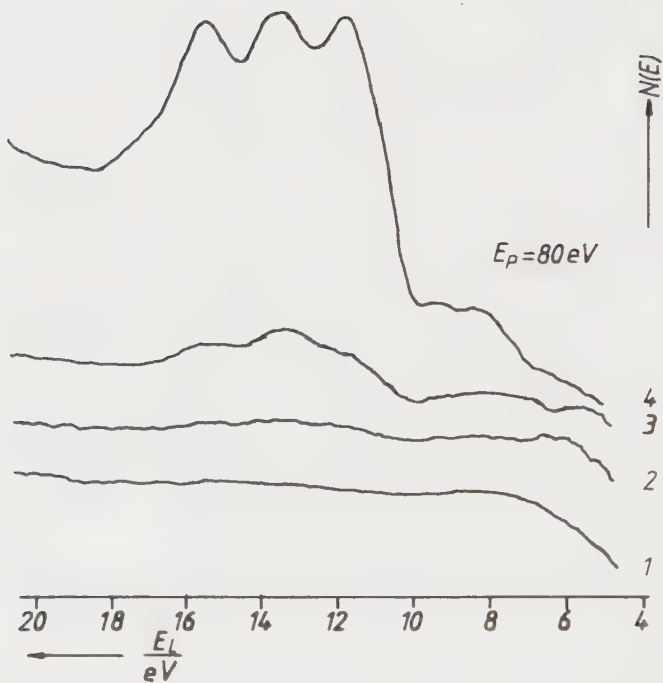


Abb. 63: Belegungsabhängigkeit der EEL-Spektren von CO₂ auf der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche bei 77 K und 80 eV Primärenergie.

- 1) saubere Oberfläche 2) nach 1 L CO₂ 3) nach 10 L CO₂
4) nach 900 L CO₂.

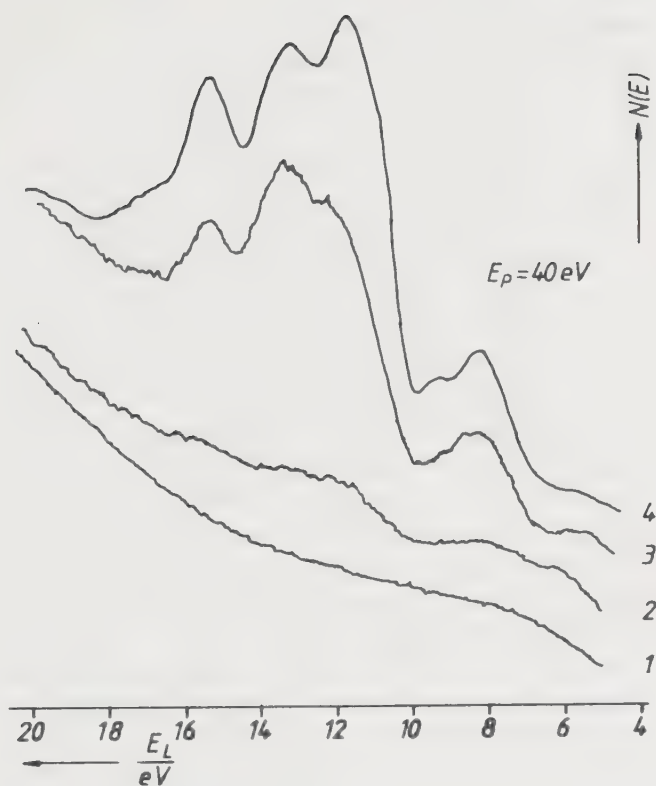


Abb. 64: Belegungsabhängigkeit der EEL-Spektren von CO_2 auf der aufgerauhten Fe(110)-Oberfläche bei 77 K und 40 eV Primärenergie.

- 1) saubere Oberfläche 2) nach 0,6 L CO_2 3) nach 8 L CO_2
4) nach 300 L CO_2 .

Zersetzung des CO_2 an den heißen Glühkathoden von Ionisationsmanometer und Massenspektrometer. Außerdem muß mit einer Zersetzung in der Ionenzerstäuberpumpe und an den Wänden der Apparatur gerechnet werden. Verfolgt man die CO - Produktion mit dem Massenspektrometer, so stellt man fest, daß mit einer verstärkten CO - Erzeugung ab Partialdrucken von $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ zu rechnen ist. Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Messungen versucht, mit möglichst kleinen CO_2 - Partialdrucken zu arbeiten. Zusätzlich wurde darauf geachtet, daß das Ionisationsmanometer nur sehr kurz, während der Gaszugaben, eingeschaltet wurde. Bei 77 K Proben temperatur führt die CO_2 Adsorption zu zwei Zusatzbanden, die anfangs bei 7,7 eV und 11,7 eV beobachtet werden und nach sehr großen Zugaben, wie in Abb. 51 bei 7,5 und 11,0 eV liegen. Diese Peaks unterscheiden sich von den CO Peaks neben der Belegungsabhängigkeit der Bindungsenergie vor allem durch die unterschiedlichen Intensitäten von beiden Peaks. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal kann das unterschiedliche Desorptionsverhalten von CO und CO_2 induzierten Peaks dienen. Während CO Ionisationsbanden bis 300 K stabil sind, verschwinden CO_2 Ionisationsbanden bereits durch Abpumpen ohne zusätzliches Erwärmen der Probe. Die Bande bei höherer Bindungsenergie kann mit der Emission aus den $3\sigma_u^+$ und den $1\pi_u$ Orbitalen des CO_2 erklärt werden, während die Bande bei kleinerer Bindungsenergie auf die Emission aus dem $1\pi_g$ Orbital zurückgeführt werden kann. Zusätzlich wird von anderen Autoren für adsorbiertes CO_2 an Ag⁸⁷⁾, Cu⁸⁶⁾ und Ni⁴¹⁾ eine weitere Bande beobachtet, die sie auf die Emission aus dem 4σ Orbital zurückführen. Allerdings wurde in allen Fällen He II-UV-Licht zur Anregung verwendet, das bei dieser Apparatur nicht zur Verfügung steht. Vergleicht man die He II⁸⁸⁾ und He I²²⁾ - UP-Spektren von gasförmigem CO_2 , erkennt man, daß der Ionisierungsquerschnitt für Elektronen aus dem $4\sigma_g^+$ -Orbital bei He I -Strahlung erheblich kleiner ist als bei He II.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Brundle und Carley⁴¹⁾, die die Adsorption von CO_2 auf Ni mit He I und He II - Strahlung untersucht haben. Bezieht man die UP-Spektren nicht mehr auf die Fermikante, sondern auf das Vakuumniveau, wie in Abb. 65, beobachtet man mit zunehmender Belegung eine Abnahme der Bindungsenergie. Dabei sind bei kleinen Belegungen beide Banden gleich stark betroffen. Erst bei Zugaben, bei denen der CO_2 -Druck in der Nähe des Dampfdrucks von festem CO_2 bei dieser Temperatur liegt, werden Spektren wie in Abb. 51 registriert, die auf die Kondensation von CO_2 zurückzuführen sind. Die höherenergetische Bande erfährt eine stärkere Verschiebung zu kleinerer Bindungsenergie als die nieder-

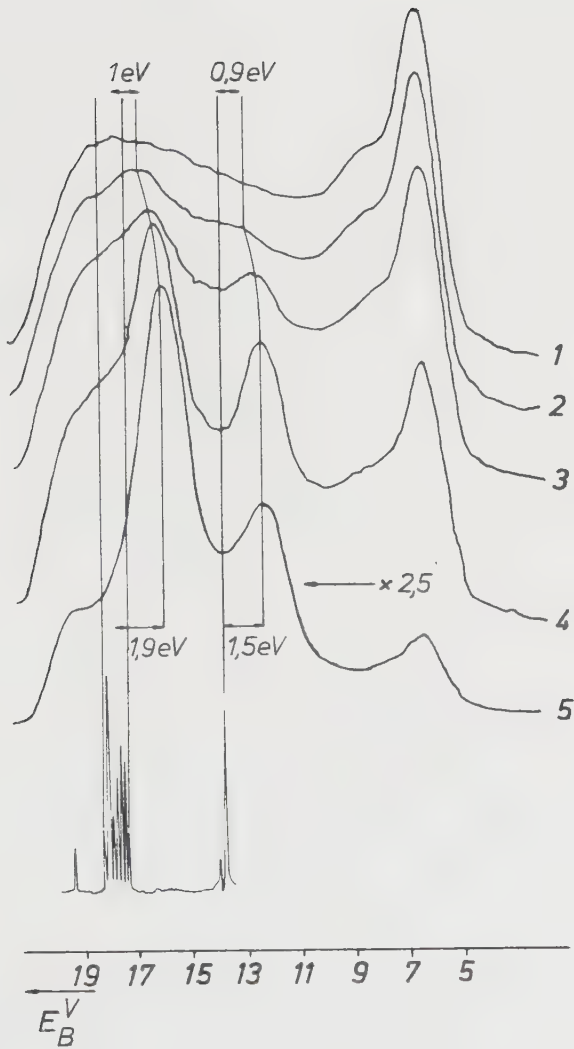


Abb. 65: Vergleich der HeI-UP-Spektren von adsorbiertem CO₂ auf der Fe(110) Oberfläche und gasförmigem CO₂.

1) saubere Oberfläche 2) nach 17 L CO₂ 3) nach 50 L CO₂ 4) nach 84 L CO₂ 5) nach 180 s $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa.

energetische. Diese Verschiebung der beiden Banden ist entweder auf unterschiedliche Relaxationsenergien oder eine unterschiedliche Bindungsstabilisierung der Orbitale im Anfangszustand bei verschiedenen Belegungen zurückzuführen. Die Elektronenenergieverlustbanden aus Abb. 61 und 62 können durch den Vergleich mit den entsprechenden Spektren der gasförmigen Spezies^{68,89)} zugeordnet werden. Auf Grund der starken Abhängigkeit der Intensität der Banden bei 11,8 eV von der Primärenergie kann auf den Rydbergcharakter des angeregten Zustandes rückgeschlossen werden⁸⁵⁾. Die Verlustbande bei 15,5 eV ist mit dem Übergang von $4\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ zu erklären, während die Verlustbanden bei 13,5 eV und 8,5 eV auf den Übergang von $1\pi_g \rightarrow 2\pi_u$ zurückzuführen sind. Der Verlust von 13,5 eV entspricht dem Übergang vom $^1\Sigma_g^+$ -Zustand in den $^1\Sigma_u^+$ -Zustand, während der Verlust bei 8,5 eV dem Übergang in den $^1\Delta_u$ -Zustand zuzuschreiben ist. Der Verlust bei 9,3 eV wird ebenfalls mit einem Rydbergübergang vom $1\pi_g \rightarrow 3s\sigma_g$ erklärt. In der Gasphase sind die Übergänge in den $^1\Delta_u$ -Zustand und nach $3s\sigma_g$ dipol-verboden. Sie sind jedoch auf Grund vibronischer Kopplung mit kleiner Intensität beobachtbar. Im Festkörper sind zusätzliche vibronische Kopplungsmechanismen vorstellbar. Dies kann zur Vergrößerung der Oszillatorstärke führen. Außerdem gelten die optischen Auswahlregeln bei Energieverlustspektren nur, wenn außer Energieänderungen keine Impulsänderungen stattfinden. Andererseits erfaßt der Analysator aber auch solche Elektronen, die eine Impulsänderung erfahren haben.

Der Verlauf der Änderung des Oberflächenpotentials aus Abb. 60 für die Adsorption von CO_2 bei Raumtemperatur ist nach den Ausführungen über die UPS-Untersuchungen mit einer fortschreitenden Kontamination der Probe durch CO zu erklären. Der Endwert stimmt gut mit dem Sättigungswert für die CO-Adsorption am glatten Fe (110) - Kristall überein.

3.3.2.2 Die aufgerauhte Fe (110) - Oberfläche

Die Adsorption von CO_2 auf der aufgerauhten Fe-Fläche führt bei 77 K und 100 K zu drei Zusatzbanden bei 12 eV, 8,9 eV und 5,7 eV. Zum Vergleich ist in Abb. 52 auch das UP-Spektrum von CO auf der aufgerauhten Oberfläche dargestellt. Man erkennt, daß die Zusatzbanden in Abb. 52 (1-4) nicht auf eine Kontamination mit CO zurückzuführen sind. Erwärmt man die Probe nach der Adsorption von CO_2 auf ca. 140 K, bleiben zwei Banden bei 8,8 eV und 5,7 eV zurück. Zu dem gleichen Resultat kommt man auch, wenn man das Adsorptionsexperiment bei 140 K durchführt. Bildet man das Differenzspektrum aus den UP-Spektren vor und nach Erwärmen der Probe wie in Abb. 55, so

findet man zwei Peaks bei 7,8 eV und 12 eV. Die Peaks stimmen sowohl hinsichtlich ihrer Bindungsenergie als auch hinsichtlich ihrer relativen Größe mit den Ergebnissen für physisorbiertes CO_2 auf der glatten Fe (110) - Fläche bei 77 K überein. Es stellt sich nun die Frage, worauf die Banden bei 8,8 und 5,7 eV zurückzuführen sind. Die Bande bei 5,7 eV kann mit der Emission aus dem 0-2p-Orbital erklärt werden. Die Bande bei 8,8 eV kann im Moment nur durch Ionisation einer Carbonatspezies gedeutet werden. Die Bindungsenergie der UP-Spektren stimmt gut mit Ergebnissen unabhängiger UPS-Messungen von Carbonat auf Ag (110) überein. Barteau und Madix finden Banden bei 8,4 eV und 3,5 eV Bindungsenergie. Der 3,4 eV Peak kann im Fall von Eisen als Substrat nur schwer beobachtet werden, weil er sich im Bereich der Emission aus den Eisenbändern befindet. Ob es sich bei dem 8,8 eV Peak wirklich um eine Carbonatspezies handelt, muß durch weitere Experimente abgesichert werden. Verfolgt man die Desorption einer bei 100 K mit 0,9L CO_2 vorbelegten Oberfläche mit UPS über 140 K hinaus, so beobachtet man, daß der Peak bei 8,8 eV kleiner wird und gleichzeitig ein Peak bei ca. 7,5 eV wächst. Wenn man davon ausgeht, daß der Peak bei 8,8 eV auf eine Carbonatspezies zurückzuführen ist, würde dieses Verhalten beim Erwärmen auf einen Zerfall des Carbonats zu CO schließen lassen. Für eine Zunahme des adsorbierten Sauerstoffs gibt es allerdings auf Grund der UP-Spektren keine eindeutigen Hinweise. Versuche mit EELS bei unterschiedlichen Primärenergien brachten keine zusätzlichen Erkenntnisse. Bezieht man nun die UP-Spektren auf das Vakuumniveau wie in Abb. 53, so muß beim Vergleich mit der Gasphase darauf geachtet werden, daß nur die wahren CO_2 Peaks berücksichtigt werden. Im Bereich niedriger Belegungen wurde die Position des niederenergetischen Peaks mit Hilfe des Differenzspektrums aus Abb. 55 abgeschätzt. Im gesamten aufgezeichneten Bereich erfolgt eine gleichmäßige Verschiebung beider Banden mit zunehmender Belegung nach kleineren Bindungsenergien hin. Die Endzustandsrelaxationsenergie ist bei kleinen Belegungen am rauen Kristall größer als am glatten Kristall. Man kann davon ausgehen, daß die raue Oberfläche besser in der Lage ist, das beim Photoionisationsprozeß entstandene positive Loch zu stabilisieren.

Zusätzlich erkennt man aus dem Verlauf der Änderung der Lage des d-Bandes, daß zunächst die Austrittsarbeit steigt und mit weiterer CO_2 -Zugabe wieder kleiner wird. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch mit der Schwingkondensatormethode.

Die steile Oberflächenpotentialerniedrigung für die CO_2 Adsorption bei

300 K ist mit dem Zerfall des CO_2 auf der Oberfläche verbunden. Dieser Schluß kann durch Vergleich mit den UP-Spektren, die unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, gezogen werden. Es tritt nur ein einziger Zusatzpeak bei 5,5 eV auf. Bei höheren Gaszugaben ist eine Verbreiterung auf seiner höherenergetischen Seite zu beobachten, die auf CO zurückzuführen ist. Diese zusätzliche Adsorption ist für die langsame weitere Erniedrigung des Oberflächenpotentials verantwortlich. Kühlt man die Probe nach der Adsorption von CO_2 bei 300 K auf 100 K ab und bietet weiteres CO_2 an, so erhält man die Spektren 1 und 2 aus Abb. 58. Diese zeigen neben dem O-2p-Zusatzpeak bei 5,7 eV zwei weitere relativ scharfe Banden bei 7,8 und 11,8 eV. Bildet man die Differenzspektren und vergleicht diese wie in Abb. 67 mit dem Differenzspektrum aus Abb. 55, sieht man, daß diese beiden Banden ausschließlich auf physisorbiertes CO_2 zurückzuführen sind. Da keine Bande bei etwa 9 eV zusätzlich erscheint und damit trotz der Anwesenheit von Sauerstoff auch kein Carbonat entstanden ist, ist entweder die Oberfläche zu diesem Zeitpunkt bereits vergiftet oder das Carbonat entsteht, ohne daß sich vorher durch Zerfall des CO_2 eine Sauerstoff-Adsorptionsschicht gebildet hat.

4. Zusammenfassung

Eine erfolgreiche Inangriffnahme der Untersuchungen setzte einige technische Vorbereitungen voraus. Zunächst mußte die LEED-Optik gründlich überholt werden. Zusätzlich wurde die Probenheizung und -Kühlung verbessert. Eine selbstgebaute Temperaturregelung erlaubt die Einstellung beliebiger Probentemperaturen.

Zur Vervollständigung der Arbeiten von J.M. Heras wurde die Adsorption und Zersetzung von H_2O auf der $\text{Co (11}\bar{2}0)$ -Oberfläche mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED), der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), mit Messungen der Änderung des Oberflächenpotentials (sp) und thermisch programmierter Desorption (TPD) untersucht. Bei 100 K wird H_2O auf dieser Oberfläche molekular adsorbiert. Die maximale Änderung des Oberflächenpotentials beträgt + 1,2 eV. UPS-Untersuchungen zeigen unter diesen Bedingungen drei Banden, die mit den entsprechenden Banden des gasförmigen H_2O identisch sind. Die Lage der Banden ist belegungsabhängig. Bei tiefen Temperaturen kann keine geordnete Überstruktur beobachtet werden. Die Desorption der Multischichten setzt bei 160 K ein. Die Desorption erfolgt aber nicht reversibel. UPS- und sp-Messungen bei 300 K zeigen bereits den Zerfall von H_2O an.

CO wird auf der Fe (110) - Oberfläche zwischen 100 und 300 K molekular adsorbiert. Auch bei 300 K gibt es auf Grund von sp- und UPS-Untersuchungen keinen Hinweis auf einen beginnenden Zerfall. Im UP-Spektrum zeigt molekulares CO zwei Banden bei 7,2 eV und 10,5 eV. EEL-Spektren weisen zwei Verlustbanden bei 6,5 und 14 eV auf. Die Lage der Banden ist abhängig von der Primärenergie. Der Zerfall des CO ist ab 340 K beobachtbar. LEED-Untersuchungen zeigen bei 100 K und kleinen Belegungen eine C(2x4) -Struktur, die bei weiterer Gaszugabe in eine $(1x2)$ -Struktur übergeht. Bei 180 - 190 K ist zunächst eine Struktur sichtbar, die auf Antiphasendomänen der $(1x2)$ -Struktur zurückgeführt werden kann. Bei weiteren Gaszugaben ist eine Struktur beobachtbar, die im Ortsraum durch folgendes Koordinatensystem beschrieben werden kann:

$$\begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 4/3 & 5/3 \\ 4/3 & -1/3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \end{vmatrix}$$

Bei 300 K wird ebenfalls eine Struktur festgestellt, die mit Antiphasendomänen der $(1x2)$ -Struktur zu erklären ist. Als Zerfallsstruktur erhält man bei 390 K eine $(2x2)$ -Struktur. Zusätzlich sind die Domänen einer $(3x1)$ -Struktur sichtbar. Bei 450 K erhält man eine sehr komplexe, bis jetzt nicht gedeutete, Struktur.

Untersuchungen mit einer durch Argonionenbeschuß aufgerauhten Oberfläche zeigen, daß bei 300 K bereits der Zerfall von CO eintritt. Bei 100 K ist ausschließlich molekulare Adsorption zu beobachten.

Die Adsorption von CO_2 kann auf der Fe (110) - Oberfläche bei 77 K mit UPS nur bei permanenter Gaszugabe verfolgt werden. Man sieht bei kleinen Gaszugaben zwei Banden bei 12 und 8 eV. Mit zunehmender Belegung verschieben sich die Banden zu kleineren Bindungsenergien, bezogen auf das Fermi-niveau. Durch Drucksteigerung bis zum Sättigungsdampfdruck des festen CO_2 tritt Kondensation ein. Im UP-Spektrum sind dann ebenfalls zwei Banden zu sehen, deren Bindungsenergien bei 11 und 7,5 eV liegen. EELS-Untersuchungen zeigen unter diesen Bedingungen fünf Verlustbanden bei 15,5 eV, 13,5 eV, 11,8 eV, 9,5 eV und 8,5 eV. Diese Verlustbanden können auf entsprechende Übergänge im gasförmigen CO_2 zurückgeführt werden.

Die Adsorption von CO_2 auf der aufgerauhten Oberfläche bei 77 und 100 K führt zu drei Photoemissionsbanden bei 12 eV, 8,5 eV und 5,7 eV. Nach der thermischen Desorption bis 140 K bleiben zwei Peaks bei 9 und 5,7 eV übrig. Daraus kann geschlossen werden, daß CO_2 bereits bei 77 K auf dieser Oberfläche zerfällt. Der Peak bei 5,7 eV ist auf Sauerstoff zurückzuführen, während der Peak bei 9 eV möglicherweise auf eine Carbonatspezies schließen läßt, die bei höheren Temperaturen (200 K) unter Freisetzung von CO zerfällt. Auch auf der aufgerauhten Oberfläche kann CO_2 bei entsprechenden Drucken kondensiert werden. EELS-Untersuchungen führen in diesem Bereich zu denselben Ergebnissen wie auf der glatten Oberfläche. Bei 300 K tritt sofortiger Zerfall des CO_2 ein. In den UP-Spektren ist nur eine Bande bei 5,7 eV zu sehen, die auf adsorbierten Sauerstoff schließen läßt.

Schwingkondensatormessungen zeigen bei 77 K bis etwa 0,4L CO_2 ein Ansteigen der Austrittsarbeit um 150 mV. Weitere Gaszugaben führen wieder zu einer Abnahme der Austrittsarbeit.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Papp
Habilitation, Erlangen (1979).
- 2) Die exakten Angaben befinden sich bei den Unterlagen und Plänen der Apparatur.
- 3) Espe
Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Band III, 1961.
- 4) L. Hammer
Persönliche Mitteilung, Inst. für Festkörperphysik.
- 5) VG- Gerätebeschreibung
- 6) G.P. Harper, D. Cuomo and H.J. Kaufman
Technology and applications, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 725.
- 7) M. Brenk
Dissertation, Erlangen (1982)
- 8) T.V. Vorburger, B.J. Wacławski and D.R. Sandstrom
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 501.
- 9) G.M. Lancaster, J.A. Taylor, A. Ignatiev and J.W. Rabalais
J. Elektron Spectrosc. Rel. Phenom. 14 (1978) 143 - 153.
- 10) S. Katsumata, K. Nomoto, K. Ohmori, Y. Kiriha, I. Yamazaki,
Y. Achiba and K. Kimura
J. Elektron Spectrosc. Rel. Phenom. 16 (1979) 485 - 488).
- 11) E. Pellach and H.Z. Sar-el
J. Elektron Spectrosc. Rel. Phenom. 14 (1978) 259 - 266.
- 12) C.J. Russo and R. Kaplow
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 476.
- 13) H. Papp
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1982) 86(6) 555.
- 14) H. Ibach
Elektron Spectroscopy for Surface Analysis, Springer 1977.
- 15) T. Gustafsson, E.W. Plummer, D.E. Eastman and I.L. Freeouf,
Solid State Commun. 17 (1975) 391.
- 16) J. Ertel
Dissertation, Erlangen 1978.
- 17) T.H. Distefano and D.T. Pierce
Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 180 - 188.
- 18) B. Rosenblum, A.H. Nethercat jr. und C.H. Townes
Phys. Rev. 109 (1958) 400.

- 19) C.A. Burrus
J. Chem. Phys. 28 (1958) 427.
- 20) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden
K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne und Y. Beyer
ESCA-Applied to Free Molecules (North Holland Publishing Company,
Amsterdam, London, 1971).
- 21) D. Menzel, I.C. Fuggle
Surface Sci. 74 (1978) 321 - 322.
- 22) D.U. Turner
Molecular Photoelectron Spectroscopy (Wiley-Interscience, London 1970).
- 23) P.R. Norton, R.L. Tapping und J.W. Goodale
Surface Sci. 72 (1978) 33.
- 24) G. Blyholder
J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- 25) G. Blyholder
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 865.
- 26) G. Ertl, M. Neumann and K.M. Streit
Surface Sci. 64 (1977) 393.
- 27) A. Mc Clellan
Tables of Experimental Dipol Moments, Freeman and Co, 1963.
- 28) Karplus and Porter
Atoms and Molecules, New York (1970).
- 29) Tietze, Schenk
Berlin, Springer 1980.
- 30) Ruhmann
Dissertation, Erlangen 1981.
- 31) K. Besocke and S. Berger
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 840 - 842.
- 32) H. Papp und J.M. Heras
Bei Ergebnissen des Systems Co (0001)/H₂O handelt es sich um
persönliche Mitteilungen.
- 33) Dr. Wurmtaler
Persönliche Mitteilungen.
- 34) J.M. Heras, H. Papp and W. Spieß
Surface Sci. 117 (1982) 590 - 604.
- 35) J.M. Heras and E.V. Albano
Proc. 3 rd European Conf. on Surface Science, Cannes, 1980 p 291

- 36) W. Böttcher
Automatik 8 (1963) 291 - 298.
- 37) K.L. Chien, J.A. Hrones und J.B. Reswick
Trans. ASME 74 (1952) 175 - 185,
- 38) J. Küppers, H. Michel, F. Nitschke, K. Wandelt, G. Ertl
Surface Sci. 89 (1979) 361.
- 39) J. Küppers, F. Nitschke, K. Wandelt, G. Ertl
Surface Sci. 88 (1979) 1.
- 40) R.B. Moges and M.W. Roberts
J. Catalysis 49 (1977) 216.
- 41) C. R. Brundle and F.A. Carley
Faraday Disc. Chem.Soc. 60 (1975) 51.
- 42) G.B. Fisher and J.L. Gland
Surface Sci. 94 (1980) 446.
- 43) P.A. Thiel, F.A. Hoffmann und W.H. Weinberg
in Proc. 3 rd European Conf. on Surface Science, Cannes, 1980 p 307
- 44) L.E. Firment and G.A. Somorjai
Surface Sci. 84 (1979) 275.
- 45) L.E. Firment and G.A. Somorjai
J. Chem. Phys. 63 (1975) 1037.
- 46) C. Benndorf, C. Nöbl, M. Rüsberg and F. Thieme
Surface Sci. 111 (1981) 87.
- 47) S.J. Atkinson, C.R. Brundle and M.W. Roberts
Faraday Disc. Chem. Soc. 58 (1974) 62.
- 48) D.J. Dwyer, G.W. Simmons and R.P. Wei
Surface Sci. 64 (1977) 617.
- 49) J.M. Heras, L. Viscido and M. Amorebieta
Z. Phys. Chem. 111 (1978) 257.
- 50) J.M. Heras, L. Viscido and V. Amorebieta
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 1035.
- 51) G. Ertl, J. Küppers, F. Nitschke and M. Weiss
Chem. Phys. Lett. 52 (1977) 307.
- 52) G. Brodén, G. Gafner, H.P. Bonzel
Appl. Phys. 13 (1977) 333.
- 53) E.S. Jensen, C.W. Seaburg and T.N. Rhodin
Solid State Commun. 35 (1980) 581.
- 54) E.S. Jensen, T.N. Rhodin
Phys. Rev. B 27 (1983) 3338.

- 55) P.M. Williams, P. Butcher, J. Wood and K. Jacobi
Phys. Rev. B 14 (1976) 409.
- 56) K. Horn, A. M. Bradshaw und K. Jacobi
Surface Sci. 72 (1978) 719.
- 57) D.R. Lloyd, C.M. Quinn und N.V. Richardson
Solid State Commun. 20 (1976) 409.
- 58) F. Greuter, D. Hekett, E.W. Plummer and H.J. Freund
Phys. Rev. B 27 (1983) 7117.
- 59) J. Küppers
WEH Seminar Nr.11 Adsorption an Übergangsmetallen, Bad Honnef, 1979.
- 60) G. Wedler, K.G. Colb, G. Mc Elhiney and W. Heinrich
Appl. Surface Sci. 2 (1978) 30.
- 61) F.P. Netzer, R.A. Wilte und I.A.D. Matthew
Solid State Commun. 21 (1977) 97.
- 62) Th. Fauster and F.J. Himpsel
Phys. Rev. B 27 (1983) 1390.
- 63) D.E. Eastman, F.J. Himpsel and I.A. Knapp
Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 95.
- 64) F. J. Himpsel, P. Heimann and D.E. Eastman
J. Appl. Phys. 52 (1981) 1658.
- 65) J. Küppers
Surface Sci. 36 (1973) 53.
- 66) G.W. Rubloff and I.L. Freeouf
Phys. Rev. B 17 (1978) 4680.
- 67) Ph. Avouris and Z.E. Demuth
Springer Series in Chemical Physics Vol. 33, 1983.
- 68) L. Asbrink, C. Fridh and E. Lindholm
Chem. Phys. 27 (1978) 159.
- 69) E. M. Lasettre
Canad. J. Chem. 47 (1969) 1733.
- 70) W. Erley
J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 472.
- 71) L. Gonzalez, R. Miranda and S. Ferrer
Surface Sci. 119 (1982) 61.
- 72) K. Yoshida and G.A. Somorjai
Surface Sci. 75 (1978) 46.
- 73) G. Wedler and J. Ertel
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983) 469.

- 74) K. Kishi and M.W. Roberts
J. Chem. Soc. Faraday Trans.I 71 (1975) 1715.
- 75) M. Textor, I.D. Gay and Mason
Proc. Roy. Soc. (London) A 356 (1977) 37.
- 76) Ertl/Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Weinheim 1974.
- 77) H. Hilferink
Diplomarbeit, Erlangen 1975.
- 78) I.E. Houston and R.L. Park
Surface Sci. 21 (1970) 209.
- 79) K. Molière and F. Portele
in The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Ed. G. A. Somorjai
(Wiley, New York 1968).
- 80) G. Gafner and R. Feder
Surface Sci. 57 (1976) 37.
- 81) D. Saddei, H.J. Freund, G. Holneicher
Surface Sci. 95 (1980) 527.
- 82) H. Papp, Pritchard
Surface Sci. 53 (1975) 371.
- 83) R. Dziembaj and G. Wedler
Surface Sci. 134 (1983) 283,
- 84) Christmann
Habilitation, München 1978.
- 85) V.D. Meyer and E.N. Lassetre
J. Chem. Phys. 42 (1965) 3436.
- 86) H.J. Freund
Persönliche Mitteilung.
- 87) K. Horn
Persönliche Mitteilung.
- 88) Gardner and I.A.R. Samson
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2 (1973) 239 - 266.
- 89) E.N. Lassetre, A. Skerbell, M.A. Dillon and K.J. Ross
J. Chem. Phys. 48 (1968) 5066.
- 90) M.A. Barteau and R.J. Madix
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 31 (1983) 101.
- 91) F. Fischer und H. Tropsch
Chem. Ber. 59 (1926) 830.
- 92) F. Fischer und H. Tropsch
Brennstoff-Chem. 7 (1926) 97.

- 93) H. Kölbel und E. Engelhardt
Erdöl und Kohle, 3 (1950) 529.
- 94) H. Kölbel und E. Engelhardt,
Erdöl und Kohle, 2 (1949) 52.
- 95) J.M. Heras and L. Viscido
Appl. Surface Sci. 4 (1980) 238 .
- 96) M. Schäff
Diplomarbeit, Erlangen 1981 .
- 97) G. Rau
Dissertation, Erlangen 1983 .

L e b e n s l a u f

Name: Hans Wolfgang Spieß

Geburtstag und - ort: 22. März 1955 , Nürnberg

Glaubensbekenntnis: römisch - katholisch

Eltern: Dr. Helmut Spieß und Ehefrau Gisela,
geb. Gückel

Beruf des Vaters: Amtstierarzt

Familienstand: ledig

Schulbildung: Besuch der Volksschule in Nürnberg und
Hilpoltstein von 1961- 1965

Besuch des neusprachlichen Gymnasiums in
Hilpoltstein von 1965- 1975

Abiturprüfung im Juni 1975

Studium: Immatrikulation an der Universität Regensburg
für das Fach Chemie im November 1975

Diplom- Vorprüfung im November 1977

Diplom- Hauptprüfung im Dezember 1980

Promotion: Beginn der Doktorarbeit am Institut für
Physikalische Chemie II der Universität
Erlangen im Februar 1981 bei Herrn
Prof. Dr. G. Wedler

Seit Mai 1981 wiss. Mitarbeiter am Institut
für Physikalische Chemie II in Erlangen

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen